

WARMTEGELEIDINGSVERMOGEN
VAN BISMUTH-ÉÉNKRISTALLEN BIJ
LAGE TEMPERATUREN



W. H. CAPEL

**BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA**

Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 395 444 6

kast dissertatjes



WARMTEGELEIDINGSVERMOGEN
VAN BISMUTH-EENKRISTALLEN BIJ
LAGE TEMPERATUREN

WARMTEGELEIDINGSVERMOGEN VAN BISMUTH-
ÉENKRISTALLEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

WARMTEGELEIDINGSVERMOGEN
VAN BISMUTH-ÉÉNKRISTALLEN BIJ
LAGE TEMPERATUREN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. J. VAN DER HOEVE, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 9 JULI 1937,
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR.

DOOR

WILLEM HENRI CAPEL

GEBOREN TE SCHIEDAM

AMSTERDAM — 1937
N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

WARMTE-LEIDINGKVERMOGEN
VAN KRISTALLEN BIJ
LAAG-TEMPERATUREN

WETENSCHAPPELIJK VERBAND
VAN NEDERLANDSCHE WETENSCHAPPELIJKE
VERENIGINGEN
AMSTERDAM
1911





*Aan de nagedachtenis van mijn Vader
Aan mijn Moeder
Aan mijn Vrouw*



Faint, illegible text or markings at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

INHOUD

VERBODEN

HOOFDSTUK I. De verhouding van de verhouding

1. De verhouding van de verhouding
2. De verhouding van de verhouding
3. De verhouding van de verhouding
4. De verhouding van de verhouding
5. De verhouding van de verhouding
6. De verhouding van de verhouding
7. De verhouding van de verhouding

HOOFDSTUK II. De verhouding van de verhouding

1. De verhouding van de verhouding
2. De verhouding van de verhouding
3. De verhouding van de verhouding
4. De verhouding van de verhouding
5. De verhouding van de verhouding

HOOFDSTUK III. De verhouding van de verhouding

1. De verhouding van de verhouding
2. De verhouding van de verhouding
3. De verhouding van de verhouding
4. De verhouding van de verhouding
5. De verhouding van de verhouding

Promotor: Professor Dr. W. J. DE HAAS

Professor Professor Dr. W. F. de W. de W.

INHOUD

	Pag.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. De methoden van onderzoek.	
§ 1. Warmtegeleidingsmetingen bij lage temperaturen	5
§ 2. Principe van het toestel met twee dampspanningsthermometers	8
§ 3. Beschrijving van het toestel	9
§ 4. De metingen	17
§ 5. De berekening der resultaten	19
§ 6. Het toestel met twee weerstandsthermometers	24
HOOFDSTUK II. Het vervaardigen der bismuth-éénkristallen.	
§ 1. Eigenschappen van bismuth-éénkristallen	29
§ 2. De methode voor het vervaardigen van de éénkristallen	30
§ 3. Onderzoek der éénkristallen	34
§ 4. Monteerling der kristallen in het toestel	35
HOOFDSTUK III. Metingen van het warmtegeleidingsvermogen van bismuth-éénkristallen van verschillende oriëntaties.	
§ 1. Methode en materiaal	37
§ 2. Bepaling van den correctieweerstand	37
§ 3. Warmtegeleidingsvermogen in de richting van de trigonale as	37
§ 4. Contrôle van den overgangsweerstand der contacten	40
§ 5. Warmtegeleidingsvermogen in de richting van een binaire as	41
§ 6. Warmtegeleidingsvermogen in de richting van een bissectrix tusschen twee binaire assen	43
§ 7. Discussie van de resultaten	44

HOOFDSTUK IV. Metingen van het warmtegeleidingsvermogen van bismuth-éénkristallen in transversale magneetvelden.

§ 1. Voorloopige metingen	48
§ 2. De onderzochte kristallen	49
§ 3. Electriche weerstand der kristallen	50
§ 4. Warmtegeleidingsvermogen der kristallen	57
§ 5. Invloed van een transversaal magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen der kristallen	59

HOOFDSTUK V. Splitsing van het warmtegeleidingsvermogen in electronen- en rooster-warmtegeleidingsvermogen.

§ 1. Additiviteit van de beide wijzen van warmtegeleiding	67
§ 2. Interpretatie der verkregen resultaten	68
§ 3. Resultaten van andere onderzoekers	79
§ 4. Splitsing door variatie van de korrelgrootte	86
§ 5. Splitsing door verschillende afhankelijkheid van de temperatuur	87
§ 6. De wet van de „isotherme rechten”	88
§ 7. Conclusies	91

SUMMARY	92
--------------------------	-----------

INLEIDING.

Het is een bekend verschijnsel, dat het electricch geleidingsvermogen van het metaal bismuth sterk verminderd wordt door de aanwezigheid van een magnetisch veld. Deze invloed van een magnetisch veld op het geleidingsvermogen van bismuth neemt toe met afnemende temperatuur. Onderzoekingen van SCHUBNIKOW en DE HAAS ¹⁾ hebben aangetoond, dat in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof voor een éénkristal van zeer zuiver bismuth de vermindering van het electricch geleidingsvermogen zeer groot wordt: in een magneetveld van 30650 gauss bleek bij 14.15° K de weerstand van een bismuth-éénkristal 498 · 10³-maal zoo groot te zijn als de weerstand bij afwezigheid van een magneetveld (bij 4.22° K in een magneetveld van 22100 gauss zelfs 3392 · 10³-maal ²⁾). Hier doet zich dus het merkwaardige verschijnsel voor, dat men een metaal door het aanbrengen van een magneetveld geleidelijk kan veranderen van een betrekkelijk goeden geleider in een zeer slechten geleider.

Dit verschijnsel is van groot belang voor het onderzoek naar het mechanisme van de warmtegeleiding, in het bijzonder naar het aandeel, dat de zoogenaamde roostergeleiding in de warmtegeleiding heeft.

Zoowel de goede electriciteitsgeleiders als electriche isolatoren geleiden de warmte, met slechts dit verschil, dat de eerste veel betere warmtegeleiders zijn dan de tweede (uitgezonderd sommige isolatoren bij zeer lage temperatuur). Op grond hiervan is men tot de veronderstelling gekomen, dat er in de vaste stof twee mogelijkheden van warmtetransport zouden zijn: warmtegeleiding door de electronen, die eveneens voor de electriciteitsgeleiding aansprakelijk zijn, en warmtegeleiding door de voortplanting van roostertrillingen. In isolatoren bestaat alleen de tweede mogelijkheid. Voor electriche

¹⁾ L. SCHUBNIKOW en W. J. DE HAAS, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 207a en d, 210a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam **33**, 130, 363, 418, 1930.

²⁾ W. J. DE HAAS, J. W. BLOM en L. SCHUBNIKOW, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 237b; Physica **2**, 907, 1935.

geleiders daarentegen moet men a priori veronderstellen, dat beide mogelijk zijn; de vraag is slechts, hoe zich hier de aandeelen van beide wijzen van warmtetransport verhouden. Is λ het gemeten warmtegeleidingsvermogen, dan volgt uit het bovenstaande

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_q,$$

waarin λ_e het aan de electronen toe te schrijven warmtegeleidingsvermogen, λ_q het aan de voortplanting van roostertrillingen toe te schrijven warmtegeleidingsvermogen is.

Bij de meeste metalen wordt de verhouding van warmtegeleidingsvermogen λ en elektrisch geleidingsvermogen κ bij normale temperatuur vrij goed geïnterpreteerd door de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ:

$$\frac{\lambda}{\kappa T} = \text{const.}$$

(T is de absolute temperatuur, de constante is voor de meeste metalen ongeveer gelijk). Uit de geldigheid van deze experimenteel gevonden wet, die een nauw verwant zijn van warmte- en electriciteitsgeleidingsvermogen aantoont, volgt het vermoeden, dat electriciteitsgeleiding en warmtegeleiding aan één zelfde „transportmiddel” toe te schrijven zouden zijn. Dit vermoeden vindt een krachtige bevestiging in de omstandigheid, dat deze wet kwalitatief theoretisch verklaard kan worden door aannahme van een uitsluitend aan de geleidingselectronen toe te schrijven warmtegeleiding. De waarde van de constante varieert in de opeenvolgende stadia der theorie nogal sterk. (De elementaire klassieke theorie van DRUDE¹⁾ gaf $2,47 \cdot 10^{-8}$, zeer goed in overeenstemming met de experimenteel gevonden waarden, liggend tusschen $2,2 \cdot 10^{-8}$ en $2,5 \cdot 10^{-8}$. De theorie van LORENTZ²⁾, die een verfijning van deze beschouwingen geeft, leidt tot de waarde $1,65 \cdot 10^{-8}$. De quantentheorie³⁾ geeft daarentegen weer een waarde ($2,44 \cdot 10^{-8}$), die meer in overeenstemming is met de experimenteetele resultaten).

Echter hebben de nieuwere onderzoekingen, in het bijzonder die

¹⁾ P. DRUDE, *Ann. der Phys.* (4) 1, 566, 1900; 3, 369, 1900.

²⁾ H. A. LORENTZ, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam* 13, 493, 565, 710, 1905.

³⁾ A. SOMMERFELD, *Zs. f. Phys.* 47, 1, 1928.

L. NORDHEIM, *Ann. der Phys.* (5) 9, 607, 641, 1931.

van EUCKEN en GRÜNEISEN met hun medewerkers, aangetoond, dat vooral bij lagere temperaturen vele afwijkingen van de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ voorkomen. De meest voor de hand liggende verklaring, namelijk de aanname van een klein rooster-warmtegeleidingsvermogen naast het veel grootere electronen-warmtegeleidingsvermogen, gaf herhaaldelijk op bevredigende wijze rekenschap van deze afwijkingen. Hierbij werd dan aangenomen, dat λ_e aan de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ voldoet en dus λ_q voor de afwijkingen hiervan aansprakelijk is ¹⁾.

Deze aanname leidt tot de opgave, het rooster-warmtegeleidingsvermogen der metalen afzonderlijk te meten. Het is echter bijna steeds onmogelijk, dit rechtstreeks te doen. Weliswaar trachtten bijv. EUCKEN en NEUMANN ²⁾ door variatie van de korrelgrootte van metalen de orde van grootte van het rooster-warmtegeleidingsvermogen te bepalen en probeerden GRÜNEISEN en REDDEMANN ³⁾ dit door toevoeging van verontreinigingen, doch deze methoden hebben het bezwaar, dat zij indirect zijn en slechts met behulp van zekere aannamen geïnterpreteerd kunnen worden.

Bij het meten van het warmtegeleidingsvermogen van een zuiver bismuth-éénkristal bij de temperatuur van vloeibare waterstof in een hoog magneetveld heeft men echter een zeldzaam geval, waarin het rooster-warmtegeleidingsvermogen rechtstreeks gemeten kan worden. Bovendien heeft men bij een zeer zuiver éénkristal de ideale condities voor het bestudeeren van het rooster-warmtegeleidingsvermogen. Is λ_{eH} het aandeel der electronen in het warmtegeleidingsvermogen in een magneetveld H , en is λ_H het totale, gemeten warmtegeleidingsvermogen in dit veld, dan is

$$\lambda_H = \lambda_{eH} + \lambda_q,$$

¹⁾ Zie hiervoor bijv.:

J. KÖNIGSBERGER, *Phys. Zs.* 8, 237, 1907.

A. EUCKEN en O. NEUMANN, *Zs. f. phys. Chem.* 111, 431, 1924.

A. EUCKEN en K. DITTRICH, *Zs. f. phys. Chem.* 125, 211, 1927.

E. GRÜNEISEN en E. GOENS, *Zs. f. Phys.* 44, 615, 1927.

E. GRÜNEISEN, *Zs. f. Phys.* 51, 652, 1928.

A. EUCKEN, *Zs. f. phys. Chem.* 134, 220, 1928.

C. H. CARTWRIGHT, *Ann. der Phys.* (5) 18, 656, 1933.

E. GRÜNEISEN en H. REDDEMANN, *Ann. der Phys.* (5) 20, 843, 1934.

²⁾ A. EUCKEN en O. NEUMANN, l.c.

³⁾ E. GRÜNEISEN en H. REDDEMANN, l.c.

onder aanname, dat λ_g niet beïnvloed wordt door een magneetveld. Wordt H nu zoo groot gekozen, dat $\kappa_H/\kappa_{(H=0)}$ (volgens de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ gelijk aan $\lambda_{eH}/\lambda_{e(H=0)}$) kleiner wordt dan de nauwkeurigheidsgrens der warmtegeleidingsmetingen (bij lage temperatuur op ongeveer 1% te stellen), dan is dus de term λ_{eH} te verwaarloozen en meet men rechtstreeks λ_g . Wanneer de sterkte van het magneetveld geleidelijk van 0 af opgevoerd wordt, zal dus eerst het warmtegeleidingsvermogen kleiner worden en daarna een constante waarde bereiken.

Door meerdere metingen te doen bij veldsterkten, hooger dan die, waarbij $\lambda_{eH}/\lambda_{e(H=0)}$ beneden de nauwkeurigheidsgrens der warmtegeleidingsmetingen komt te liggen, kan gecontroleerd worden of de overblijvende waarde van λ_H inderdaad van het magneetveld onafhankelijk is en dus met λ_g geïdentificeerd kan worden.

Wanneer men bovengenoemde eenvoudige aanname van additiviteit van electronen- en rooster-warmtegeleidingsvermogen vervangt door een meer ingewikkelde, is het voorgaande niet meer geheel juist. Echter zal men niettemin de in een voldoende hoog magneetveld overblijvende constante waarde van het warmtegeleidingsvermogen als het rooster-warmtegeleidingsvermogen moeten beschouwen, omdat de onderzoekingen van SCHUBNIKOW en DE HAAS hebben aangetoond, dat in een voldoende hoog magneetveld slechts een zeer gering deel der geleiding door electronen overblijft.

In deze dissertatie zijn onderzoekingen beschreven, die de bepaling van de verhouding van het rooster-warmtegeleidingsvermogen en het electronen-warmtegeleidingsvermogen voor bismuth-éénkristallen bij lage temperatuur, op de bovenbeschreven wijze, tot doel hebben.

HOOFDSTUK I.

De methoden van onderzoek.

§ 1. Warmtegeleidingsmetingen bij lage temperaturen.

De meest geschikte methode voor warmtegeleidingsmetingen bij lage temperaturen is de methode van den stationairen warmtestroom. Hierbij wordt een constante energiestroom Q gezonden door het staafje, waarvan men het warmtegeleidingsvermogen λ wil bepalen.

Wanneer op twee punten van het staafje de temperatuur gemeten wordt, die wij resp. T_1 en T_2 zullen noemen, dan is

$$Q = \lambda (T_1 - T_2), \quad \dots \dots \dots (1)$$

waarin λ het warmtegeleidingsvermogen is van het deel van het staafje, dat begrensd wordt door de twee vlakken van constante temperatuur, waarin de temperatuur bepaald wordt.

Ook kan men in plaats van het warmtegeleidingsvermogen den warmteweerstand w beschouwen:

$$w = \frac{1}{\lambda}. \quad \dots \dots \dots (2)$$

Voor den warmteweerstand van het staafje tusschen de twee vlakken heeft men dan de betrekking

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{w}. \quad \dots \dots \dots (3)$$

Dit geldt streng, wanneer λ onafhankelijk is van de temperatuur. Is dit niet het geval, dan heeft men in (1) of (3) onder λ of w te verstaan de waarde van λ of w voor de temperatuur \bar{T} , die het gemiddelde is van T_1 en T_2 :

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \dots \dots \dots (4)$$

zoolang men tenminste mag aannemen, dat λ of w een lineaire functie van T is in het kleine temperatuurinterval tusschen T_1 en T_2 . Deze aanname is bijna steeds geoorloofd; is dit echter niet het geval, dan moeten op de provisorisch op genoemde wijze bepaalde waarden van λ correcties aangebracht worden ¹⁾).

Een meting van het warmtegeleidingsvermogen volgens de methode van den stationairen energiestroom komt dus neer op de bepaling van den energiestroom Q en van het temperatuurverschil $T_1 - T_2$; dit laatste komt neer op het bepalen van de temperatuur op twee plaatsen.

De eenvoudigste methode voor het verkrijgen van een constanten energiestroom is warmteontwikkeling langs electrischen weg, waarbij men tevens het voordeel heeft, dat de hoeveelheid per tijdseenheid ontwikkelde energie rechtstreeks en nauwkeurig kan worden gemeten. Men heeft slechts te zorgen, dat de ontwikkelde warmte uitsluitend langs het meetstaafje afgevoerd kan worden. In dat geval is de energiestroom

$$Q = i^2 R, \dots \dots \dots (5)$$

wanneer R de electrische weerstand van het stookspiraaltje en i de electrische stroom, gaande door dit stookspiraaltje, is. Men bereikt dit door het stookspiraaltje aan te brengen aan het eene uiteinde van het te onderzoeken staafje, waarvan het andere uiteinde op constante temperatuur gehouden wordt. Warmteverlies langs anderen weg dan het staafje wordt zooveel mogelijk voorkomen door stookspiraaltje en staafje in hoogvacuum te brengen en de onvermijdelijke toevoerdraden van het stookspiraaltje zóó dun en lang te nemen, dat hun warmtegeleidingsvermogen verwaarloosbaar klein is, vergeleken bij dat van het staafje. Zoo kan warmteverlies door geleiding (en convectie) nagenoeg tot nul gereduceerd worden. Tegen het warmteverlies door straling zijn geen voldoende voorzorgen te nemen: bij hoogere temperaturen moet men trachten dit verlies te berekenen of door vergelijkingsmetingen te elimineeren; bij lage temperaturen kan het warmteverlies door straling echter bijna steeds verwaarloosd worden.

¹⁾ Zie W. J. DE HAAS en H. BREMMER, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 214d; Proc. Kon. Akad. Amsterdam 34, 325, 1931.
H. BREMMER, Dissertatie Leiden, 1934, p. 12.

De meest voor de hand liggende methode voor het meten van de temperatuur op twee plaatsen van het staafje is het gebruik van thermo-elementen. Om warmteverlies door geleiding te voorkomen, moeten ook de toevoerdraden hiervan zeer dun en lang zijn.

Op deze beide principes is de methode gebaseerd, volgens welke LEES¹⁾ het eerst warmtegeleidingsmetingen heeft verricht. Deze methode werd door SCHOTT²⁾ gewijzigd voor het meten bij lage temperatuur, en ook GRÜNEISEN en GOENS³⁾ hebben deze methode gebruikt bij hun uitgebreid waarnemingsmateriaal in het gebied van lage temperaturen tot ongeveer 20° K.

Bij zeer lage temperaturen, beneden 20° K, levert deze methode echter een moeilijkheid op, doordat de gevoeligheid van de thermo-elementen zoo gering wordt. Dit bezwaar zou eenigszins te onder-
vangen zijn door met groote energiestroom en dus ook met groote temperatuurverschillen te werken. Daarbij krijgt men echter de moeilijkheid, dat dan het warmtegeleidingsvermogen niet meer beschouwd mag worden als een lineaire functie van T in het interval tusschen de beide gemeten temperaturen T_1 en T_2 . Deze moeilijkheid wordt des te grooter, doordat juist in dit gebied de krommen, die λ als functie van T geven, een zeer karakteristieke gedaante hebben (een maximum vertoonen), waardoor het integendeel zeer gewenscht is, met kleine temperatuurverschillen te meten.

Om deze redenen werd door DE HAAS en BREMMER⁴⁾ een speciale methode ontwikkeld voor zeer lage temperaturen. Hierbij wordt niet de temperatuur op twee willekeurige plaatsen van het staafje bepaald, doch men meet de temperatuur aan de beide uiteinden van het staafje. Tot dit doel is het eene uiteinde van het staafje verbonden met een gasthermometer-reservoir (waaromheen de stookspiraal gewikkeld is), terwijl het andere uiteinde in warmtegeleidend contact is met de vloeistof in de cryostaat, waarvan de temperatuur eveneens bepaald wordt.

Voor het onderzoek van bismuth-éénkristallen, die zeer breekbaar

¹⁾ C. W. LEES, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 208, 381, 1908.

²⁾ R. SCHOTT, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 27, 1916.

³⁾ E. GRÜNEISEN en E. GOENS, Zs. f. Phys. 44, 615, 1927.

⁴⁾ W. J. DE HAAS en H. BREMMER, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 214d; Proc. Kon. Akad. Amsterdam 34, 325, 1931.

H. BREMMER, Dissertatie Leiden, 1934, p. 7.

zijn, is deze methode echter weinig geschikt. Het is gebleken, dat de krachten, optredend bij afkoeling tengevolge van de ongelijke contractie van het materiaal van het toestel, waarin deze kristallen gemonteerd waren, voldoende waren om de kristallen te doen splijten. Daarom werd voor dit bijzondere geval een nieuwe methode¹⁾ uitgewerkt, die in de volgende paragrafen beschreven zal worden.

Inmiddels is in het Kamerlingh Onnes-Laboratorium een andere methode voor warmtegeleidingsmetingen bij zeer lage temperaturen²⁾ uitgewerkt, waarbij de temperatuur op twee plaatsen van het te onderzoeken staafje bepaald wordt met behulp van twee weerstandsthermometertjes. Deze methode is evenals de bovengenoemde geschikt voor het onderzoek van zeer fragiele éénkristallen, en daarom ook toegepast voor de warmtegeleidingsmetingen van bismuth-éénkristallen³⁾. In het volgende zal ook hierop nader teruggekomen worden.

§ 2. *Principe van het toestel met twee dampspanningsthermometers.*

Evenals bij de methode van DE HAAS en BREMMER⁴⁾ wordt ook hier de temperatuur gemeten aan de beide uiteinden van het te onderzoeken staafje. Voor deze temperatuurmeting worden twee dampspanningsthermometers gebruikt. Deze methode werd onder meer gekozen, omdat voor dit onderzoek vooral het temperatuurgebied van vloeibare waterstof (14° — 20.5° K) van belang is, en de waterstofdampspanningsthermometer in dit gebied een zeer nauwkeurige thermometer is.

Het te onderzoeken staafje vormt de verbinding tusschen de ondereinden van twee buisjes B_1 en B_2 , die bijv. gevuld worden met vloeibare waterstof. Deze beide buisjes zijn de dampspanningsthermometers: met behulp van manometers wordt de dampspanning van de vloeibare waterstof in beide buisjes bepaald, waaruit

¹⁾ W. J. DE HAAS en W. H. CAPEL, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 231d; Physica 1, 725, 1934.

²⁾ W. J. DE HAAS en TH. BIERMASZ, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 236e; Physica 2, 673, 1935.

³⁾ W. J. DE HAAS, A. N. GERRITSEN en W. H. CAPEL, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 247c; Physica 3, 1143, 1936.

⁴⁾ W. J. DE HAAS en H. BREMMER, l.c.

de temperatuur van de beide uiteinden van het staafje berekend kan worden. Het buisje B_1 bevat een stookspiraal en is alleen verbonden met een manometer. Het buisje B_2 is verbonden met een tweeden manometer en bovendien met een pomp. Door middel van deze pomp en een regelkraan wordt de dampspanning in B_2 op een constante waarde gehouden, zoodat één uiteinde van het staafje een constante temperatuur heeft.

Wanneer nu een stookstroom gaat door de stookspiraal in B_1 , zal de temperatuur van de vloeistof in B_1 , en dus ook de temperatuur van het andere uiteinde van het staafje, stijgen, totdat het temperatuurverschil tusschen de beide uiteinden van het staafje zoo groot geworden is, dat de per seconde in de stookspiraal ontwikkelde hoeveelheid warmte gelijk is aan de hoeveelheid energie, die per seconde door de doorsnede van het staafje stroomt tengevolge van dit temperatuurverschil. Dan is het evenwicht bereikt; evenveel warmte, als in B_1 ontwikkeld wordt, wordt tegelijkertijd hieraan onttrokken, en de temperatuur van B_1 zal dus constant blijven. Er heeft geen verdamping van vloeistof meer plaats in B_1 , zoodat de manometer een constanten druk aanwijst. Door bepaling van de energie-ontwikkeling Q in de stookspiraal en van de temperaturen T_1 en T_2 van de vloeistof in B_1 en B_2 kan de warmteweerstand van het staafje volgens formule (3) berekend worden.

§ 3. *Beschrijving van het toestel.*

Bij de constructie van het op dit beginsel berustende toestel moest getracht worden, een zooveel mogelijk symmetrisch apparaat te verkrijgen, ten einde te bereiken, dat de thermische contracties van de verschillende deelen van het toestel geen aanleiding tot resulterende krachten op de bismuth-éénkristallen zouden geven. Zonder deze voorzorg zouden de zeer gemakkelijk slijtbare kristallen bij afkoeling van het toestel onmiddellijk slijten.

Fig. 1 geeft een algemeen overzicht van het toestel, terwijl fig. 2 het belangrijkste deel hiervan op een grootere schaal weergeeft.

Een lange glazen buis B is vastgekit in de cryostaatkop bij A . Deze buis kan in verbinding gesteld worden met een hoogvacuum-pomp H of met een vultoestel V . De buis B wordt vacuumdicht afgesloten door een tweede glazen buis C , die met een slijpstuk S in de buis B past. Drie lange smalle glasbuizen B_1 , B_2 en B_3 zijn

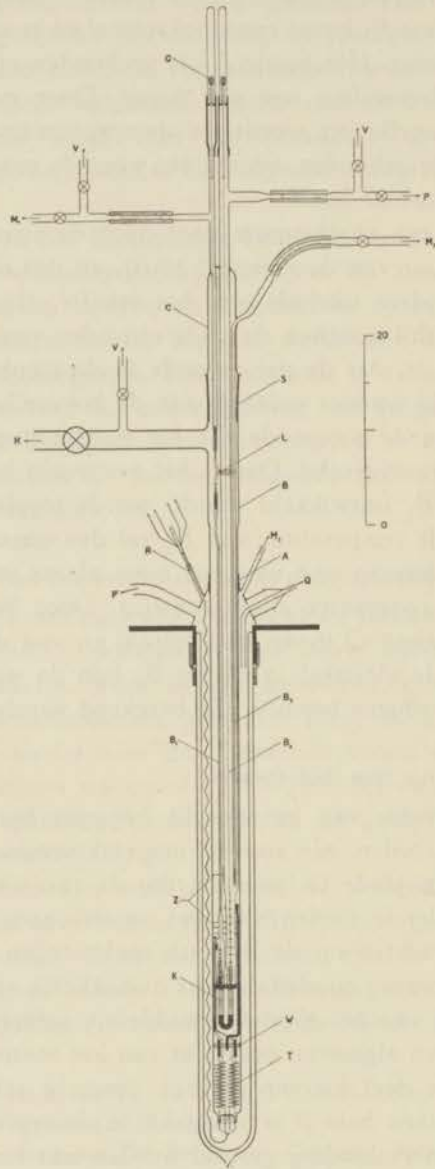


Fig. 1. Toestel met twee dampspanningsthermometers voor de bepaling van den warmteweerstand van metaal-éénkristallen bij lage temperaturen.

geblazen door den wand van deze buis C . De buis B_3 is aan het ondereinde verbonden met B_2 (zie beneden). De buizen B_1 en B_2

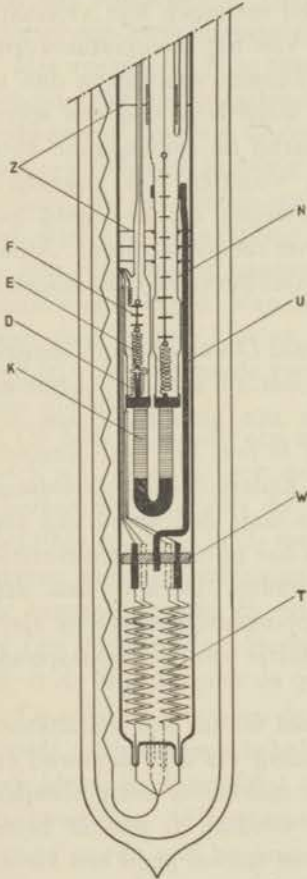


Fig. 2. Onderdeel van fig. 1 op grootere schaal.

zijn aan hun ondereinde na een verwijding gelascht aan platinabuisjes. Deze platinabuisjes zijn van onderen afgesloten door twee cilindrische koperen stopjes; de stopjes zijn met tinsoldeer in de platinabuisjes gesoldeerd. De te onderzoeken bismuthkristallen zijn met hun bovenvlakjes tegen de vlakke uiteinden van deze twee stopjes gesoldeerd met WOOD's metaal. Tenslotte zijn de beide kristallen verbonden door een U-vormig koperstukje, dat, eveneens met WOOD's metaal, tegen de onderste vlakjes van de kristallen gesoldeerd is.

De geleidende verbinding tusschen de twee buisjes wordt dus gevormd door de twee kristallen en het U-vormige koperstukje in serie. De beide kristallen worden steeds gespleten uit één zelfde groot éénkristal en zijn dus identiek, wat betreft hun kristaloriëntatie. Zij kunnen, wat betreft hun warmteweerstand, beschouwd worden als één stuk éénkristal van dezelfde oriëntatie en doorsnede en van een lengte, gelijk aan de som van hun lengten. Op deze wijze wordt de noodzakelijke symmetrische constructie verkregen.

De buis B_1 bevat de stookspiraal D . Deze bestaat uit een geïsoleerden manganiendraad van ongeveer 50Ω weerstand, gewonden om een smal koperen cilindertje, dat een verlengstuk vormt van het koperen afsluitstopje. Verder bevat de buis B_1 een roerdertje F , dat aan de stookspiraal verbonden is door een phosphorbronsveertje E . Dit roerdertje F bestaat uit een staafje met drie van kleine

openingen voorziene plaatjes en wordt op en neer bewogen door middel van een magneet. Het goed roeren in de vloeistof is noodzakelijk, opdat hierin geen temperatuurverschillen kunnen voorkomen. Dit is vooral van groot belang bij metingen met vloeibare zuurstof of stikstof, waarbij afwijkingen van het temperatuurevenwicht in de vloeistof veel gemakkelijker kunnen voorkomen dan in vloeibare waterstof. Met het oog hierop werd later nog een wijziging in het roersysteem aangebracht, waarbij de stookspiraal werd gewonden om een hol koperen buisje, voorzien van zijgaatjes, waarin een zuigertje op en neer kon bewegen (in beweging gebracht op dezelfde wijze als de rest van het roersysteempje). Aldus werd een klein pompje verkregen, dat intensiever roeren mogelijk maakte.

Voor de meting van de in de stookspiraal D ontwikkelde energie zijn vier contactdraden noodig, daar stroom en spanning gemeten moeten worden. Twee van deze draden zijn gesoldeerd aan het koperen stopje, dat in electrisch contact is met het eene uiteinde van den manganiendraad, terwijl de twee andere draden gesoldeerd zijn aan een platinadraad, die gelascht is door den wand van een klein zijbuisje en via het roerdertje F en het phosphorbronsveertje E in electrisch contact staat met het andere uiteinde van den manganiendraad. Om deze reden is het phosphorbronsveertje electrisch geïsoleerd van het koperen cilindertje van de stookspiraal door een ivoren schijfje.

De buis B_1 , die zeer dunwandig en smal is, om den warmtetoevoer naar de vloeistof onderin door geleiding via den glaswand en via de gaskolom zoo gering mogelijk te maken, is even beneden het slijpstuk S met een spiraalvormige winding L om de beide andere buizen, B_2 en B_3 , heen gelegd. Deze spiraal geeft een kleine veering, die noodig is om de ondanks de symmetrische constructie van het toestel toch nog resteerende krachten, op de kristallen werkend tengevolge van de contractie door afkoeling, te compenseeren.

Oorspronkelijk was deze spiraal niet aangebracht; steeds bleken na een of twee keer afkoelen de kristallen gespleten te zijn. Eerst werd getracht dit te verhelpen, door in de buis B_1 een gespiraliseerd kopercapillairtje te kitten met DEKHOTINSKY-cement ¹⁾; deze kit-

¹⁾ In fig. 1 is dit kopercapillairtje afgebeeld.

plaatsen bleken echter op den duur tengevolge van het afkoelen niet vacuumdicht te blijven¹⁾.

Door een zijbuisje kan de buis B_1 in verbinding gesteld worden met het vultoestel V (indirect zoo noodig ook met de pomp P) of met den kwikmanometer M_1 .

Het roerdertje F is door een langen dunnen zijden draad verbonden met een messingstaafje, waarop aan het bovineinde een weekijzeren kogeltje G gesoldeerd is. Dit kogeltje wordt, tegelijk met een dergelijk kogeltje in de buis B_2 , op en neer bewogen door middel van een electro-magneetje. Op de beide buizen B_1 en B_2 is een messing verlengstukje gekit, om op geschikte wijze de kogeltjes in hun ruststand te kunnen ondersteunen en om het roersysteem te kunnen monteeren. Van boven zijn deze messingbuisjes afgesloten door twee glazen buisjes, waaromheen het electro-magneetje door middel van twee ronde verwijdingen in het interferricum op en neer kan glijden.

De buis B_2 bevat een roerder van hetzelfde type als die in B_1 , doch wat grooter. Ook deze roerder is door middel van een phosphorbronsveertje met het afsluitstopje verbonden en verder op dezelfde wijze als in B_1 met een boven in de buis aangebracht weekijzeren kogeltje verbonden. De glaswand van B_2 is ter hoogte van de vernauwing van B_1 onderbroken door een tweede platinabuisje N (zie voor het doel hiervan beneden). In tegenstelling met de buis B_1 is de buis B_2 over de geheele lengte even wijd.

Daar bij de metingen de dampdruk van de vloeistof in B_2 constant wordt gehouden met behulp van een pomp en een regelkraan, zal er een kleine druk-gradiënt in de lengterichting van de buis bestaan. Daarom mag de kwikmanometer M_2 , waarmee de dampdruk gemeten wordt, niet bovenaan met de buis B_2 in verbinding staan; de manometer M_2 moet integendeel door middel van een afzonderlijke buis B_3 rechtstreeks in verbinding staan met de ruimte vlak boven den vloeistofspiegel in B_2 .

Door een zijbuisje kan de buis B_2 in verbinding gesteld worden met het vultoestel V of met de pomp P (via de regelkraan).

¹⁾ Veel dank ben ik verschuldigd voor de hulp, die ik bij deze voorbereidingen van het onderzoek mocht ondervinden van den heer J. H. O. VAN EMBDEN GRONDIJS, overleden in 1933.

De buis B_3 staat, behalve met den kwikmanometer M_2 , bovendien in verbinding met een olie-differentiaalmanometer M_3 .

Ten einde den warmtetoever door straling zoo gering mogelijk te maken, zijn de buizen B en C verzilverd. In de zilverlaag van de buis B zijn kleine openingen gemaakt, om de vloeistofmenisci in de buisjes B_1 en B_2 te kunnen waarnemen. Bovendien zijn tegen den warmtetoever door straling van bovenaf eenige zilverschermpjes Z in de lange glazen buis B aangebracht. Deze scherpjes, waarvan de diameter gelijk is aan den inwendigen diameter van de buis B , zijn vastgezet op de buis B_2 . De drie onderste zijn vastgesoldeerd op het platinabuisje N (zie boven). Hierdoor kan de geabsorbeerde warmte afgevoerd worden naar de vloeistof in B_2 (alleen de vloeistof in B_1 dient zooveel mogelijk tegen warmtetoever beschermd te worden; zie § 5). Deze scherpjes hebben dus ongeveer de temperatuur van de vloeistof in B_2 , waardoor resulterende warmte-uitstraling vrijwel geheel uitgesloten is.

De belangrijkste weg voor warmtetoever naar de vloeistof in B_1 zouden echter de vier contactdraden van de stookspiraal vormen, wanneer deze rechtstreeks van bovenaf in de buis B ingevoerd zouden worden. Om dezen warmtetoever geheel te vermijden, worden deze contactdraden eerst door de vloeistof in den cryostaat gevoerd. Door een zijbuisje R worden vier dunne koperdraden in de cryostaatkap gevoerd; deze zijn gesoldeerd aan vier platinadraden, die gelascht zijn door de wanden van vier zijbuisjes onderaan de buis B . In de buis B zijn weer vier lange dunne koperdraden T aan deze platinadraden gesoldeerd.

Omdat het mogelijk moet zijn de buis C met het geheele samenstel van buisjes en kristallen uit de buis B te nemen, moeten de vier koperdraden T langer zijn dan de buis B . Om bij het monteeren van het toestel deze draden onderin de buis B te schuiven, is een ebonieten schijfje W , van ongeveer gelijken diameter als de buis B , bevestigd aan B_2 door middel van een messingstaafje V , dat met een ringetje op B_2 is vastgeklemd. In dit schijfje W zijn vier korte messingstaafjes geschroefd. Aan de onderzijden van deze staafjes zijn de vier draden T gesoldeerd, aan de bovenzijden de vier contactdraden van de stookspiraal.

Bij het demonteeren van het toestel behoeven slechts de draden T van de messingstaafjes losgesoldeerd te worden, om het inwendige

deel er uit te kunnen halen. Daar het onnoodig is, bij het verwisselen van het te onderzoeken materiaal vacuumdicht gesoldeerde verbindingen open te maken, kan dit verwisselen zeer spoedig geschieden.

Een moeilijkheid is echter, dat voor het hoogvacuum pompen van de buis B niet slechts de wand van deze buis, doch ook de buisjes, die zich er binnen bevinden, hoogvacuumdicht afgesloten moeten zijn. Dit maakt het zoeken van een eventueel lekje nogal gecompliceerd.

De cryostaatkap bevat, behalve het zijbuisje R voor de contactdraden, de gewone openingen voor de verbindingen met de pomp P' (ter regeling van den dampdruk) en met een manometer M_3 (ter bepaling van den dampdruk), benevens een opening Q voor het vullen met de afkoelende vloeistoffen. Bij de metingen met vloeibare waterstof wordt om het waterstofglas een tweede vacuumglas met vloeibare lucht aangebracht.

Fig. 3 geeft een overzicht van het toestel, zooals dit gewijzigd werd voor het meten in magneetvelden. De voornaamste wijziging betreft den cryostaat, die voor dit doel zoo veel mogelijk vernauwd moest worden. Bovendien werd van deze wijziging gebruik gemaakt om den cryostaat naar boven toe langer te maken ter betere bescherming tegen warmtetoevoer van buiten af.

De meting van den dampdruk van de vloeistof in de buisjes B_1 en B_2 , noodig voor het bepalen der temperaturen, geschiedt met behulp van twee kwikmanometers M_1 en M_2 , die aan één zijde een vacuum hebben; dit vacuum wordt onderhouden door middel van kool, afgekoeld met vloeibare lucht. De stand der menisci wordt afgelezen met behulp van een kathetometer. Omdat de dampdruk van de vloeistof in B_2 met groote nauwkeurigheid constant gehouden moet worden, wordt deze gecontroleerd met behulp van een olie-differentiaalmanometer M_3 , waarvan het been, waarin de meniscus afgelezen wordt, bijna horizontaal staat, wat een zeer nauwkeurige aflezing mogelijk maakt. Voor de regeling van dezen dampdruk worden twee parallel geschakelde, kleine metalen kranen gebruikt.

De energie-ontwikkeling in de stookspiraal wordt gemeten met behulp van twee precisie-milliampèremeters van SIEMENS en

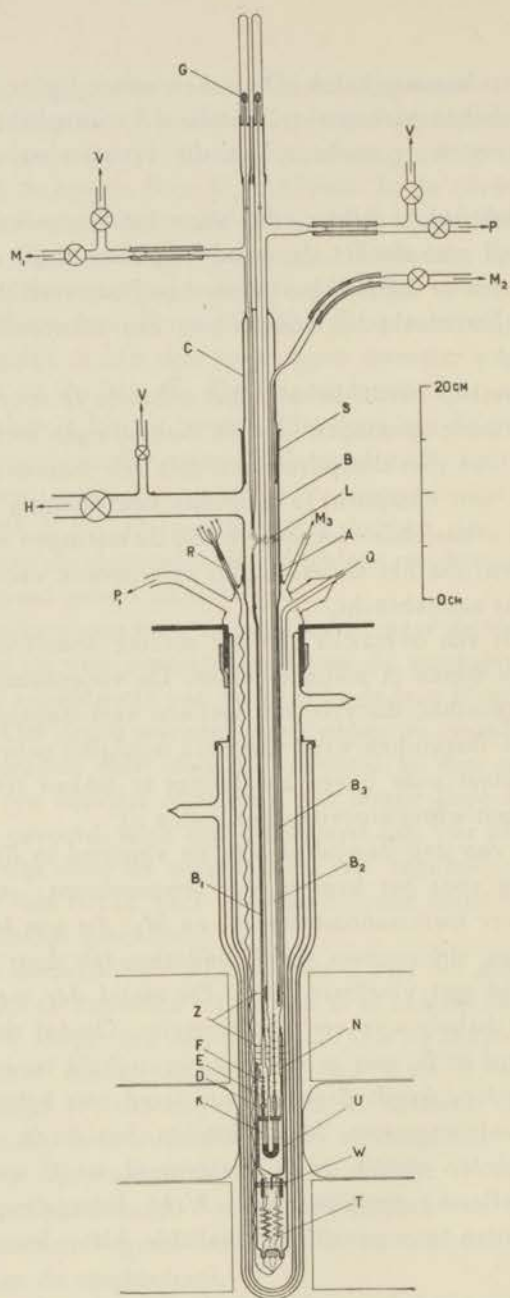


Fig. 3. Toestel met twee dampspanningsthermometers, gewijzigd voor het meten in magnetevelden.

HALSKE, in een schakeling, als aangegeven in fig. 4. Met den eersten (A) wordt de totale stroom i gemeten, met den tweeden

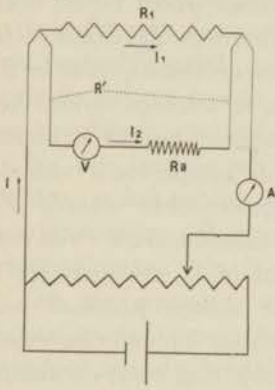


Fig. 4. Electriche schakeling ter bepaling van den energiestroom.

(V), die als voltmeter geschakeld is, de stroom i_2 , gaande door een keten, parallel aan de stookspiraal R_1 en bestaande uit den voltmeter V, een weerstandsbankje R_B en twee der lange contactdraden, waarvan de weerstand echter nagenoeg te verwaarlozen is, vergeleken bij R_B . De weerstand R_B wordt steeds zóó gekozen, dat de voltmeter V een zoo groot mogelijken uitslag geeft. Ten einde voldoende nauwkeurigheid bij de meting te verkrijgen, moeten de beide milliampèremeters zorgvuldig geijkt worden.

Het hoogvacuum in de buis B, noodig voor volledige thermische isolatie, wordt verkregen met behulp van een diffusiepomp en gecontroleerd met een MAC LEOD-manometer.

§ 4. De metingen.

Het vullen van de buisjes B_1 en B_2 , bijvoorbeeld met vloeibare waterstof, geschiedt door condensatie van gezuiverd waterstofgas. De hiertoe noodzakelijke afkoeling wordt verkregen door in de buis B, d.w.z. in de ruimte tusschen den met vloeibare waterstof gevulden cryostaat en de buisjes B_1 en B_2 , een weinig waterstofgas toe te laten, tot een druk van eenige cm Hg. De buisjes B_1 en B_2 worden verbonden met een vultoestel, waarin waterstofgas op een constanten druk van ongeveer 120 cm Hg wordt gehouden, terwijl de temperatuur van de vloeibare waterstof in den cryostaat gebracht wordt op ongeveer 15° K. Onderin de buisjes B_1 en B_2 condenseert de waterstof; B_1 wordt gevuld tot aan de vernauwing, B_2 tot aan de zijbuis B_3 . Zoolang de metingen duren, behoeft B_1 niet bijgevuld te worden, omdat de vloeistof in B_1 voortdurend in warmte-evenwicht is. B_2 echter moet af en toe bijgevuld worden.

Na het vullen van de buisjes B_1 en B_2 wordt de buis B met de hoogvacuumpomp verbonden; de druk in de buis B moet lager zijn dan 10^{-5} mm Hg voor volledige thermische isolatie. De verbin-

dingen met het vultoestel worden afgesloten; B_1 wordt verbonden met den manometer M_1 , B_2 met de pomp P , B_3 met den manometer M_2 .

Door middel van de pomp P en de regelkraan wordt nu de druk in B_2 ingesteld op een constante waarde, waardoor de vloeistof in B_2 een constante temperatuur T_2 krijgt. Door de stookspiraal in B_1 wordt een stroom gestuurd. In plaats van nu te wachten, totdat het evenwicht, behoorende bij een zekeren stookstroom, bereikt is, wordt door middel van een sterken stookstroom de temperatuur van de vloeistof in B_1 zoo snel mogelijk op de gewenschte waarde T_1 gebracht. Hierna wordt bepaald, voor welke stroomsterkte i van den stookstroom de temperatuur van de vloeistof in B_1 constant blijft. Dit geschiedt door den stookstroom in te sluiten tusschen een opeenvolgende reeks van steeds dichter bij elkaar liggende bovenste en onderste grenzen: is de stookstroom te hoog, dan stijgt de dampdruk in B_1 , is de stookstroom daarentegen te laag, dan daalt deze. Het verloop van den dampdruk wordt gecontroleerd, door met den kathetometer één der kwikniveau's van den manometer M_1 voortdurend waar te nemen.

Wanneer de juiste stookstroom i op deze wijze bepaald is, worden de temperaturen T_1 en T_2 gemeten door bepaling van den dampdruk in B_1 en B_2 .

Daar er steeds een zekere onbekende warmtetoevoer naar de vloeistof in B_1 zal zijn (geleiding langs den glaswand van B_1 en de gaskolom in B_1 , straling van bovenaf), moeten twee metingen met verschillende stookstromen bij dezelfde gemiddelde temperatuur uitgevoerd worden, om dit onbekende energiebedrag per seconde te kunnen elimineeren (zie ook § 5). Bij deze tweede meting wordt dus eerst de temperatuur van de vloeistof in B_2 verlaagd, en daarna die voor B_1 met een zelfde bedrag verhoogd met behulp van een sterken stookstroom, waarna de meting verder verloopt als boven beschreven. Bij de tweede meting wordt meestal een temperatuurverschil genomen, dat veel grooter is dan dat bij de eerste meting.

Gedurende deze beide metingen wordt de temperatuur van de cryostaatvloeistof constant gehouden op dezelfde gemiddelde temperatuur, om warmteuitwisseling door straling tusschen den wand van de buis B en de kristallen geheel te vermijden.

Wil men nu bovendien een meting doen bij dezelfde gemiddelde temperatuur, waarbij de warmteweerstand der kristallen door een

oorzaak van buitenaf (bijv. een magneetveld) gewijzigd wordt, dan kan met één enkele meting volstaan worden, aangezien hierdoor de onbekende warmtetoever naar de vloeistof in B_1 niet gewijzigd wordt. Bij zulk een meting worden de temperaturen T_1 en T_2 zoo-veel mogelijk gelijk gehouden aan de temperaturen bij de voorafgaande meting, terwijl de stookstroom gevarieerd wordt, tot de aan de gewijzigde omstandigheden aangepaste stookstroom verkregen is.

Na een langere serie metingen, bijv. in verschillende magneetvelden, is het echter beter, aan het einde te controleeren, of deze warmtetoever geheel constant is gebleven of, bijv. door daling der vloeistofniveaus in B_2 en den cryostaat, langzaam veranderd is.

Om de waarde van den warmteweerstand van de bismuthkristallen te kunnen berekenen, moeten zoowel metingen gedaan worden met de kristallen in het toestel als zonder deze: in het laatste geval vormt alleen het U-vormige koperstukje de warmtegeleidende verbinding tusschen de buisjes B_1 en B_2 . De metingen zonder kristallen geven den correctie-weerstand, die de som is van den warmteweerstand van het U-vormige koperstukje, den (zeer kleinen) warmteweerstand van de koperen afsluitstopjes en den overgangswaerstand tusschen koperstopjes en vloeistof. Door metingen met kristallen van verschillende lengte kon vastgesteld worden, dat de overgangswaerstand van de met WOOD's metaal gesoldeerde contacten tusschen de kristallen eenerzijds en de afsluitstopjes en het U-vormige koperstukje anderzijds zóó gering is, vergeleken bij den warmteweerstand der kristallen, dat hiervan geen invloed merkbaar is (zie voor deze metingen hoofdstuk III). De invloed van deze contacten kan dus verwaarloosd worden.

§ 5. *De berekening der resultaten.*

Is Q de per seconde in de stookspiraal ontwikkelde hoeveelheid warmte en Q' de onbekende warmtetoever per seconde naar de vloeistof in het buisje B_1 , dan is in den evenwichtstoestand (d.i. de toestand, waarbij aan de vloeistof in B_1 evenveel warmte toegevoerd als onttrokken wordt) de warmtestroom door de doorsnede van de verbinding tusschen de beide buisjes gelijk aan $Q + Q'$. Is verder T_1 de temperatuur van de vloeistof in het buisje B_1 en T_2 de temperatuur van de vloeistof in het buisje B_2 , en noemen wij $\lambda(T)$ het warmtegeleidingsvermogen van de verbinding tusschen de

beide buisjes bij de temperatuur \bar{T} , die het gemiddelde is van T_1 en T_2 , dan is volgens (1)

$$Q + Q' = \lambda(\bar{T})(T_1 - T_2) = \lambda(\bar{T}) \Delta T. \quad \dots \quad (6)$$

Een volledige meting bestaat uit twee deelen (zie § 4). Met den index a geven wij aan de grootheden, die betrekking hebben op het eerste deel, met den index b de grootheden, die betrekking hebben op het tweede deel van de meting. Uit de volledige meting vinden wij de grootheden

$$\begin{aligned} Q_a, T_{1a}, T_{2a}, \\ Q_b, T_{1b}, T_{2b}. \end{aligned}$$

Daar bij de metingen a en b de gemiddelde temperatuur \bar{T} gelijk genomen wordt, is volgens (6)

$$\left. \begin{aligned} Q_a + Q' &= \lambda(\bar{T})(T_{1a} - T_{2a}) = \lambda(\bar{T}) \Delta T_a \\ Q_b + Q' &= \lambda(\bar{T})(T_{1b} - T_{2b}) = \lambda(\bar{T}) \Delta T_b \end{aligned} \right\} \dots \quad (7)$$

Uit de vergelijkingen (7) kan Q' geëlimineerd worden; aftrekking geeft

$$Q_b - Q_a = \lambda(\bar{T})(\Delta T_b - \Delta T_a) \dots \dots \quad (8)$$

of

$$\lambda(\bar{T}) = \frac{1}{w(\bar{T})} = \frac{Q_b - Q_a}{\Delta T_b - \Delta T_a} \dots \dots \quad (9)$$

Uit (9) blijkt, dat de nauwkeurigheid van de meting toeneemt, naarmate het verschil $\Delta T_b - \Delta T_a$ en dus ook het verschil $Q_b - Q_a$ grooter genomen wordt, ΔT_a moet dus steeds zoo klein mogelijk, ΔT_b zoo groot mogelijk genomen worden. Men zou zelfs ΔT_a minimaal kunnen maken door $Q_a = 0$ te nemen, doch dit is uit practisch oogpunt ongeschikt, omdat dan de evenwichtstoestand niet bepaald kan worden door variatie van den stookstroom, op de in § 4 aangegeven wijze. Aan den anderen kant is aan de grootte van ΔT_b een beperking opgelegd, doordat in het gebied van vloeibare waterstof $\lambda(T)$ slechts in een klein temperatuurinterval als een lineaire functie beschouwd mag worden. In het gebied van vloeibare zuurstof kunnen over het algemeen reeds veel grotere intervallen genomen worden.

Verder blijkt uit (7) en (8), dat het van belang is, dat Q' niet te groot is, vergeleken bij $Q_b - Q_a$. Immers, er wordt verondersteld, dat tijdens de metingen a en b de waarde van Q' constant blijft. Inderdaad is uit vele metingen gebleken, dat dit binnen de grenzen der nauwkeurigheid steeds het geval was; slechts wanneer bijv. de vloeistofspiegel in den cryostaat te veel gedaald was, werd een langzame verandering waargenomen. Zou echter Q' vele malen grooter zijn dan $Q_b - Q_a$, dan zou een zeer geringe procentueele verandering van Q' reeds invloed op het resultaat hebben. Om deze reden werd bij de constructie van het apparaat gezorgd den warmtetoever naar het buisje B_1 van buiten af zoo gering mogelijk te maken. Dit behoeft echter niet het geval te zijn met den warmtetoever naar het buisje B_2 , waarin de temperatuur immers door afpompen van damp op een constante waarde wordt gehouden; bij B_2 heeft grootere warmtetoever slechts een snellere verdamping van de vloeistof tengevolge, doch dit heeft geen invloed op de resultaten.

Bij het kiezen der temperatuurverschillen bij de metingen, die vermeld zijn in de tabellen van hoofdstuk III, werd steeds met bovengenoemde overwegingen rekening gehouden.

Uit (7) volgt verder, dat na berekening van $\lambda(\bar{T})$ volgens (9) ook Q' berekend kan worden:

$$Q' = \lambda(\bar{T}) \Delta T_a - Q_a. \quad (10)$$

Dit is van belang, wanneer na een volledig stel metingen Ia en Ib een meting II bij dezelfde \bar{T} gedaan wordt, waarbij bijvoorbeeld een magneetveld is aangebracht, tengevolge waarvan λ gewijzigd wordt (verg. § 4). Is λ_H de waarde van λ in het magneetveld, dan kan λ_H berekend worden uit

$$Q_{II} + Q' = \lambda_H(\bar{T}) \Delta T_{II}, \quad (11)$$

waarin voor Q' de volgens (10) berekende waarde genomen wordt.

De waarden van Q worden berekend uit de stroommetingen met de twee milliampèremeters (zie voor de schakeling fig. 4). Op de afgelezen waarden worden eerst de correcties toegepast, die van tevoren bepaald zijn door vergelijking der aanwijzingen der milliampèremeters voor diverse stroomsterkten met de door deze stroomen veroorzaakte potentiaalverschillen tusschen de klemmen

van een standaardweerstand; voor het meten dezer potentiaalverschillen werd een precisie-compensatieapparaat volgens DIESSELHORST gebruikt. Zoo verkrijgt men de waarden van i en i_2 . Hieruit volgt direct de waarde van den stroom i_1 , gaande door de stookspiraal:

$$i_1 = i - i_2. \quad (12)$$

Is R_1 de weerstand van de stookspiraal en R_2 de weerstand van de nevenketen, dan is verder

$$i_1 R_1 = i_2 R_2. \quad (13)$$

Is R_V de weerstand van den voltmeter, R_B de weerstand in het (geijkte) weerstandsbankje en R' de weerstand van de twee lange contactdraden van de nevenketen, dan is

$$R_2 = R_V + R_B + R'. \quad (14)$$

Hierin is R_V gelijk aan 10Ω en R' kan, althans bij lage temperatuur, meestal verwaarloosd worden, vergeleken bij R_B , die ongeveer 200Ω genomen wordt.

Teneinde R' ongeveer te bepalen, kan men twee metingen doen met verschillende waarden van R_B . Dan heeft men

$$\left. \begin{aligned} i_1' R_1 &= i_2' (R_B' + R_V + R') \\ i_1'' R_1 &= i_2'' (R_B'' + R_V + R') \end{aligned} \right\}$$

of

$$R' = \frac{i_1'' i_2' R_B' - i_1' i_2'' R_B''}{i_1' i_2'' - i_1'' i_2'} - R_V. \quad (15)$$

De energie-ontwikkeling Q wordt nu gevonden uit (12) en (13)

$$Q = i_1^2 R_1 = (i - i_2) i_2 R_2. \quad (16)$$

Door geschikte keuze van de shunt van den ampèremeter en van den weerstand R_B wordt gezorgd, dat i en i_2 met een nauwkeurigheid van ongeveer $1/10\%$ kunnen worden afgelezen bij de bepaling van Q_b . De juiste instelling van den stookstroom kan echter in het algemeen niet nauwkeuriger dan op $1/4\%$ geschieden, zoodat Q_b

met een nauwkeurigheid van ongeveer $1/2\%$ bepaald kan worden. Voor Q_a , die veel kleiner is dan Q_b , is de relatieve nauwkeurigheid veel geringer, de absolute ongeveer dezelfde. Het verschil $Q_b - Q_a$ kan dus met een nauwkeurigheid van iets beter dan 1% bepaald worden.

Voor het berekenen der temperaturen T_1 en T_2 worden eerst de waarden van den dampdruk in de beide buisjes berekend. De op den kwikmanometer afgelezen dampdrukken worden gecorrigeerd voor de capillaire depressie van het kwik en voor het verschil in uitzetting tusschen het kwik en het messing van de kathetometer-schaal.

Uit deze gecorrigeerde dampdrukken worden de temperaturen berekend. Voor vloeibare waterstof wordt hiertoe gebruik gemaakt van de experimenteele formule van KEESOM, BIJL en Mej. v. D. HORST ¹⁾

$$\theta = -260.865 + 1.0619^{10} \log p + 1.7233^{10} \log^2 p, \quad (17)$$

waarin θ de temperatuur is in $^{\circ}\text{C}$ en p de dampdruk in cm Hg. Op de zoo berekende temperaturen worden bovendien nog correcties toegepast voor de afwijkingen van de formule, waarvoor een afwijkingskromme geconstrueerd is. Op deze wijze is het mogelijk, de temperatuurverschillen ΔT met een nauwkeurigheid van ongeveer 0.001° te berekenen. Dit beteekent dus, dat het verschil $\Delta T_b - \Delta T_a$, dat steeds ongeveer 0.5° bedroeg, met een nauwkeurigheid van ongeveer $1/2\%$ berekend kan worden.

De berekening van λ volgens (9) kan dus met een nauwkeurigheid geschieden, die ligt tusschen 1% en $1\frac{1}{2}\%$.

Voor de berekening van de temperaturen van vloeibare zuurstof en stikstof uit den dampdruk wordt gebruik gemaakt van de resultaten van de metingen van CATH ²⁾. Deze zijn tot op 0.01° bepaald; hiertegenover staat echter, dat in dit temperatuurgebied steeds veel grootere temperatuurverschillen gebruikt werden.

Formule (9) geeft den warmteweerstand $w(T)$ van de verbinding tusschen de beide buisjes. Bestaat deze verbinding uit kristallen

¹⁾ W. H. KEESOM, A. BIJL en Mej. H. VAN DER HORST, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 217a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam **34**, 1223, 1931.

²⁾ P. G. CATH, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 152d; Proc. Kon. Akad. Amsterdam **21**, 656, 1918.

en het U-vormige koperstukje, dan is de warmte weerstand steeds aangegeven met $w'(T)$; de correctie weerstand is aangegeven met $w''(T)$. De waarde $w(T)$ van den warmte weerstand van de onderzochte kristallen wordt dus gevonden uit

$$w(T) = w'(T) - w''(T). \quad (18)$$

Ten einde de resultaten te kunnen vergelijken met die van andere onderzoekers, is het nuttig om uit de volgens (18) berekende waarde van $w(T)$ de waarde van den specifieke warmte weerstand w_{sp} en van het specifieke warmtegeleidingsvermogen λ_{sp} ($= \frac{1}{w_{sp}}$) te berekenen. De moeilijkheid om de afmetingen der kristallen voldoende nauwkeurig te bepalen en de onnauwkeurigheid, veroorzaakt door de contactplaatsen aan de uiteinden van de kristallen, maken echter, dat de nauwkeurigheid van de absolute waarden van w_{sp} en λ_{sp} veel minder is dan die der metingen. Deze nauwkeurigheid kan op ongeveer 5% geschat worden; onderling is de nauwkeurigheid dezer waarden natuurlijk veel beter en gelijk aan die van de metingen.

De waarden van w zijn steeds opgegeven in watt⁻¹; die van w_{sp} in watt⁻¹ cm, die van λ_{sp} in watt cm⁻¹.

§ 6. *Het toestel met twee weerstandsthermometers.*

De in de vorige paragrafen beschreven methode bleek veel beter te voldoen in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof dan in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof. In dit laatste gebied bleken niet slechts de insteltijden zeer lang te zijn, maar ook werden, tengevolge van onvoldoende temperatuurevenwicht, niet steeds voldoende reproduceerbare resultaten verkregen. Een poging, om door intensief roeren aan dit laatste bezwaar tegemoet te komen, leidde niet geheel tot het gewenschte resultaat.

In den loop van het onderzoek bleek, dat ook in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof metingen van de magnetische beïnvloeding van de warmtegeleiding van bismuth-éénkristallen van groot belang zouden zijn. Daar hierbij een groot aantal afzonderlijke metingen verricht moet worden, zoodat een korte insteltijd zeer gewenscht is, werd besloten de warmtegeleidingsmetingen in magneetvelden voort te zetten volgens een methode, waarbij de

temperatuur op twee plaatsen van het te onderzoeken kristal bepaald wordt met behulp van twee weerstandsthermometers.

Deze methode was reeds toegepast bij het onderzoek naar de warmtegeleiding van kwarts-éénkristallen bij lage temperatuur ¹⁾ en behoefde dus slechts aan bovenstaand doel aangepast te worden.

In fig. 5 is het belangrijkste deel van het aldus geconstrueerde toestel afgebeeld. Het te onderzoeken Bi-éénkristal, een staafje van rechthoekige doorsnede met twee paar zijarmen in den vorm van een dubbel kruis (lengte tusschen de zijarmen ongeveer 3 cm, doorsnede ongeveer 0.1 cm ²⁾), is aan den onderkant gesoldeerd op den bodem *B* van een roodkoperen cylinder. Aan den bovenkant is om het kristal de stookspiraal *H* van constantendraad gewonden. De weerstand van de stookspiraal bedraagt ongeveer 330 Ω ; de ontwikkelde hoeveelheid energie wordt bepaald op dezelfde wijze als reeds boven beschreven, volgens het schema van fig. 4. De draden *a* en *b* zijn de hiertoe noodige stroom- en potentiaaldraden.

Als weerstandsthermometers worden gebruikt twee looddraden *Pb*₁ en *Pb*₂ (diameter 0.05 mm), die elk in één laag gewonden zijn om twee tegenover elkaar liggende zijarmen van het kristal in serie. Ter elektrische isolatie worden de zijarmen van het kristal bestreken met een dun laagje van celluloid-oplossing in amyloacetat, terwijl de looddraden bedekt zijn met een dun laagje goudverniss. De weerstand van de thermometers wordt bepaald met behulp van een DIESELHORST-compensatieapparaat. De meetstroom doorloopt de beide thermometers in serie; voorts zijn de beide thermometers elk voorzien van twee potentiaaldraden (*e*, *f*, *g* en *h*).

Teneinde ook den elektrischen weerstand van het Bi-kristal (tusschen de beide plaatsen, waar de temperatuur bepaald wordt) te kunnen bepalen, zijn de stroomdraad 1 en de beide potentiaaldraden 2 en 3 aan het kristal gesoldeerd, respectievelijk aan den bovenkant en aan twee zijarmen; als stroomafvoer doet de roodkoperen buis dienst.

Bodem en deksel van de buis worden verbonden door hieraan vastgeschroefde staafjes *S*; op deze wijze kan het kristal gemakkelijk gemonteerd worden. Is dit geschied, dan wordt de cylinder er

¹⁾ W. J. DE HAAS en TH. BIERMASZ, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 236e; Physica 2, 673, 1935.

omheen geschoven en aan bodem en deksel vastgesoldeerd met WOOD's metaal. De cylinder is dan geheel afgesloten en kan leeggepompt worden via een lange buis *V*, die bestaat uit een korte

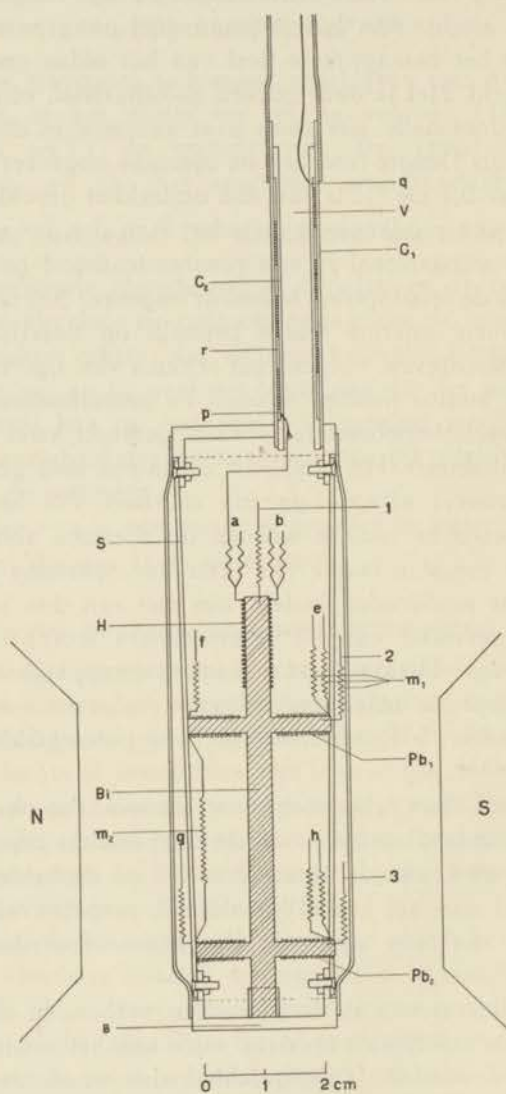


Fig. 5. Toestel met twee weerstandsthermometers voor de bepaling van den warmteweerstand van metaal-éénkristallen bij lage temperaturen.

koperen buis C_1 , waaraan een lange nieuwzilveren buis gesoldeerd is.

Om schadelijken warmtetoevoer langs de diverse stroom- en potentiaaldraden te vermijden, zijn deze draden gezamenlijk gewikkeld om een zijdelings uitgeholden koperen cylinder C_2 , die past in den koperen cylinder C_1 (onderdeel van de buis V). Op deze wijze wordt bereikt, dat de draden reeds boven de meetbuis op de temperatuur zijn van de vloeistof in den cryostaat, die het toestel omgeeft. Bovendien hebben al deze draden (manganien) in de meetbuis nog een weerstand van ongeveer 10Ω , waardoor het warmteverlies langs deze wegen van het kristal naar den wand van de buis verwaarloosbaar klein wordt.

De verbindingsdraad tusschen beide thermometers voor den meetstroom heeft eveneens voldoende weerstand, zoodat deze als parallel met het kristal geschakelde warmtegeleider geen merkbaaren invloed heeft.

De thermometers Pb_1 en Pb_2 worden gecalibreerd door hun weerstand te bepalen tegelijk met dien van een gecalibreerden platina-thermometer (buiten de buis in het vloeistofbad aangebracht), terwijl geen stookstroom door de stookspiraal gaat. Zoo noodig wordt hierbij, ter verbetering van het warmtecontact tusschen vloeistofbad en loodthermometers, een weinig He-gas in de buis toegelaten. Het verband tusschen weerstand en temperatuur voor de loodthermometers wordt vastgelegd in een lineaire formule met een afwijkingskromme, die de resteerende afwijkingen van deze formule als functie van T geeft, of rechtstreeks grafisch bepaald.

Ter bepaling van den warmte weerstand van het kristal wordt een stookstroom door de stookspiraal gezonden, terwijl het vloeistofbad op constante temperatuur wordt gehouden en de buis hoogvacuum (druk $< 10^{-5}$ mm Hg) gepompt wordt. Wanneer de stationaire toestand bereikt is, wordt de weerstand der loodthermometers gemeten. Uit deze weerstanden kunnen de temperaturen T_1 en T_2 berekend worden; is Q de per seconde in de stookspiraal ontwikkelde hoeveelheid warmte, dan is

$$w(\bar{T}) = \frac{T_1 - T_2}{Q} \dots \dots \dots (19)$$

de warmteweerstand van het gedeelte van het kristal tusschen de twee paren zijarmen, voor de temperatuur \bar{T} , die het gemiddelde is van T_1 en T_2 . Zoowel het verschil $T_1 - T_2$ als Q kunnen met een nauwkeurigheid van ongeveer $1/2\%$ bepaald worden, zoodat de nauwkeurigheid van w op ongeveer 1% gesteld kan worden.

Deze methode heeft het voordeel, dat in den te bepalen warmteweerstand geen overgangsweerstanden inbegrepen zijn. Het is echter zeer moeilijk, om bij dezen vorm van het kristal de juiste waarde op te geven voor den vormfactor O/l (O doorsnede, l lengte van het kristal tusschen de beide plaatsen, waar de temperatuur gemeten wordt), met behulp waarvan uit den gemeten warmteweerstand w_{sp} en λ_{sp} berekend kunnen worden. Omdat evenwel bij deze methode tevens de elektrische weerstand van het kristal, tusschen dezelfde grenzen als de warmteweerstand, bepaald kan worden, is het mogelijk hieruit een vrij nauwkeurige waarde van O/l af te leiden. Hiertoe wordt bepaald de elektrische weerstand bij 0°C , welke vergeleken wordt met den bekenden specifieke electrischen weerstand bij 0°C . Voor Bi // de trigonale as is deze volgens BRIDGMAN ¹⁾ $1,27 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Daar de specifieke electrische weerstand bij deze temperatuur slechts weinig afhankelijk is van den zuiverheidsgraad van het materiaal (een ruwe bepaling voor het bij dit onderzoek gebruikte materiaal gaf $1,29 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$), kunnen de op deze wijze berekende waarden van w_{sp} en λ_{sp} als vrij betrouwbaar (absolute nauwkeurigheid van de orde van 3%) beschouwd worden. De onderlinge nauwkeurigheid dezer waarden is natuurlijk beter en kan op ongeveer 1% gesteld worden.

¹⁾ P. W. BRIDGMAN, Proc. Nat. Acad. U.S.A. 10, 411, 1924.

HOOFDSTUK II.

Het vervaardigen der bismuth-éénkristallen.

§ 1. *Eigenschappen van bismuth-éénkristallen.*

Bismuth behoort tot de metalen, waarvan zeer gemakkelijk kristallen te maken zijn. Wanneer men zonder eenige bijzondere voorzorg een hoeveelheid gesmolten bismuth niet te snel laat afkoelen, is de kans groot, dat er in het aldus verkregen stuk metaal groote stukken éénkristal voorkomen.

Bismuth kristalliseert in het trigonale stelsel en behoort tot de ditrigonale scalenoëdrische klasse. De hoofdas is dus trigonaal en loodrecht op deze trigonale as heeft het kristal drie binaire assen, die onderling hoeken van 120° maken. Het slijtvlak (111) staat loodrecht op de trigonale as. In dit vlak liggen dus de drie binaire assen, evenwijdig aan de snijlijnen der vlakken $\{11\bar{1}\}$ en het vlak (111). Inderdaad kan men op een goed slijtvlak, zoo noodig na afetsen met verdund salpeterzuur, drie stelsels van evenwijdige lijnen waarnemen, die onderling hoeken van 60° maken en evenwijdig zijn aan de binaire assen.

Door de ligging van het slijtvlak kan men dus de ligging der hoofdas in het kristal bepalen, door middel van de lijnenstelsels de ligging der binaire assen.

Het splijten der kristallen moet zeer voorzichtig geschieden om deformatie te voorkomen. Deze deformatie bestaat gewoonlijk in het omslaan der kristaloriëntatie in de zoogenaamde tweelingsoriëntatie: kleine stukjes van het kristal krijgen deze nieuwe oriëntatie en vormen aldus lamellen van een andere oriëntatie te midden van de in de oorspronkelijke richting gekristalliseerde metaalmassa. Deze lamellen zijn bij afetsen met verdund salpeterzuur zeer duidelijk waar te nemen. Bij voorzichtig splijten met behulp van een scherp scheermesje gelukt het, ook bij kristallen van grootere doorsnede, deze tweelingslamellen te beperken tot de onmiddellijke omgeving van het vlak, waarop met het mesje eenige druk moet worden uitgeoefend bij het splijten.

Wanneer dus eigenschappen onderzocht worden, die betrekking hebben op het geheele volumen van het kristal, en niet op het oppervlak alleen, mag men aldus behandelde kristallen als onbeschadigd beschouwen.

Teneinde de eigenschappen van Bi-kristallen in verschillende richtingen ten opzichte van de assen te kunnen nagaan, is het nuttig, zoowel kristallen te onderzoeken, waarvan de lengte-as evenwijdig is aan de hoofdas (in het vervolg steeds *P*-kristallen genoemd), als kristallen, waarvan de lengte-as loodrecht staat op de hoofdas (*S*-kristallen).

Om ook de variatie van eigenschappen voor diverse richtingen in een vlak loodrecht op de hoofdas te kunnen bestudeeren, kan men van deze *S*-kristallen twee typen onderzoeken: S_1 -kristallen, waarvan de lengte-as evenwijdig is aan een binaire as (bijv. $[1\bar{1}0]$) en S_2 -kristallen, waarvan de lengte-as evenwijdig is aan een bissectrice tusschen twee binaire assen (bijv. $[11\bar{2}]$).

§ 2. De methode voor het vervaardigen van de éénkristallen.

Als uitgangsmateriaal werd gebruikt zeer zuiver bismuth, geleverd door ADAM HILGER Ltd., London. De eerste kristallen werden vervaardigd uit Bismuth H. S. Brand, Laboratory No. 8016; volgens de spectrografische analyse van HILGER had dit bismuth een zuiverheidsgraad van 99.995 % en bevatte het een meetbaar percentage zilver benevens kleine hoeveelheden van eenige andere metalen. Latere kristallen werden vervaardigd uit Bismuth H. S. Brand, Laboratory No. 9506; dit had een zuiverheidsgraad van 99.997 % en bevatte een meetbaar percentage zilver benevens een geringe hoeveelheid lood en een zeer geringe hoeveelheid koper. Tenslotte werden nog kristallen vervaardigd uit Bismuth H. S. Brand, Laboratory No. 10283; dit had een zuiverheidsgraad van 99.998 % en bevatte een meetbaar percentage zilver benevens een zeer geringe hoeveelheid lood.

Door het kristalliseeren wordt het bismuth zuiverder ¹⁾. Door SCHUBNIKOW en DE HAAS ²⁾ werd dit nauwkeurig nagegaan met

1) F. MYLIUS en E. GROSCHUFF, Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 98, 237, 1916.

2) L. SCHUBNIKOW en W. J. DE HAAS, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 207c; Proc. Kon. Akad. Amsterdam 33, 350, 1930.

behulp van elektrische weerstandsmetingen bij lage temperatuur en van spectrografisch onderzoek volgens de restlijnen-methode. Het bleek, dat bij het kristalliseeren de onzuiverheden zich voornamelijk naar het oppervlak en het het laatst gekristalliseerde uiteinde verplaatsen. Door goed afetsen met salpeterzuur en afsplijten van dit uiteinde krijgt men dus een kristal, dat zuiverder is dan het uitgangsmateriaal.

Een voorafgaande verdere zuivering langs chemischen weg, zooals bij het door SCHUBNIKOW en DE HAAS gebruikte bismuth plaats vond, kwam voor dit onderzoek niet in aanmerking, omdat veel grootere kristallen noodig waren, en omdat bij deze chemische zuivering slechts een klein gedeelte van het uitgangsmateriaal als gezuiverd metaal teruggewonnen wordt. Bovendien maakte de noodzakelijkheid om de kristallen te soldeeren in het toestel het nut van een dergelijke extreme zuivering twijfelachtig.

Voor het maken der kristallen werd een methode gevolgd, die in principe overeenkomst vertoont met de wijze, waarop KAPITZA¹⁾ en GOETZ²⁾ bismuth-éénkristallen maakten. De hier gebruikte methode werd voor het eerst gevolgd door SCHUBNIKOW³⁾, en behoefde slechts gewijzigd te worden voor het maken van groote éénkristallen (lengte ongeveer 80 mm, doorsnede 5×5 mm²).

Voor de verhitting van het bismuth wordt gebruikt een oventje, aan de bovenzijde bestaande uit een koperen plaat en aan alle andere kanten geïsoleerd. De koperen plaat wordt electrisch verhit door middel van een aantal stookspiraalen met geleidelijk toenemenden weerstand; deze wijze van verhitten veroorzaakt een kleine temperatuurgradiënt in de lengterichting van de koperen plaat. Op deze plaat wordt de gietvorm gelegd, bestaande uit een grondplaat en een aantal stukken steatiet (*A*, *B*, *C*, en *D* in fig. 6, waar de gietvorm voor een *P*-kristal schematisch is afgebeeld, met weglating van de grondplaat, terwijl de omtrek van de dekplaat met stippellijnen is aangegeven), die gezamenlijk een ruimte (*p*) openlaten van den juiste vorm, welke aan één uiteinde in een verwijding (*q*) overgaat. Een dekplaat van steatiet sluit deze ruimte

¹⁾ P. KAPITZA. Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 358, 1928.

²⁾ A. GOETZ. Phys. Rev. (2) **35**, 193, 1930.

³⁾ L. SCHUBNIKOW, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 207b; Proc. Kon. Akad. Amsterdam **33**, 327, 1930.

af; door middel van veertjes *V* worden de stukken van den vorm bijeengehouden.

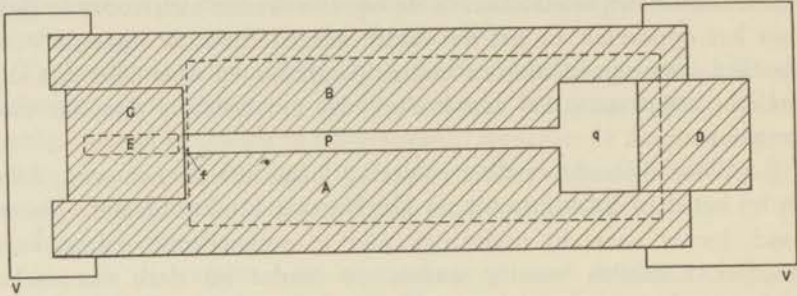


Fig. 6. Gietvorm voor het vervaardigen van bismuth *P*-éénkristallen.

Het bismuth wordt gesmolten in de verwijding *q* van den gietvorm en daarna door verschuiving van de steatietplaat *D* in den vorm *p* geperst, totdat het vloeibare metaal door een nauwe opening, opengelaten door de dekplaat bij *f*, aan de andere zijde van den gietvorm in aanraking komt met een van te voren aangebracht entkristal (in fig. 6 schematisch aangegeven met *E*).

Dit entkristal wordt geklemd in een houdertje, waarmee men het in elke willekeurige richting kan zetten, zoodat nauwkeurige instelling van de gewenschte oriëntatie van het entkristal ten opzichte van de lengte-as van den gietvorm mogelijk is. Wanneer het doorgeperste bismuth juist even is aangesmolten aan het entkristal, wordt de verwarming geleidelijk verminderd op zoodanige wijze, dat de temperatuur van de koperen plaat langzaam lager wordt en er een kleine temperatuurgradiënt langs de koperen plaat blijft bestaan in de richting van *C* naar *D*.

Deze gradiënt moet klein zijn, opdat de temperatuurgradiënt in het gesmolten metaal niet te veel van de verticaal afwijkt; het is gebleken, dat dit de gunstigste situatie is voor zelfzuivering van het bismuth door kristallisatie¹⁾. Vanaf het punt, waar het gesmolten metaal in aanraking is met het entkristal, begint de kristallisatie; de asrichting van het groeiende kristal wordt aldus bepaald door die van het entkristal.

Om te vermijden, dat het gesmolten bismuth oxydeert en dat het

¹⁾ L. SCHUBNIKOW, l.c.

kristal aan de steatiet-platen blijft vastkleven, wordt van te voren een weinig paraffine in den gietvorm aangebracht.

De juiste instelling van de asrichtingen van het entkristal ten opzichte van de lengterichting van het groeiende kristal wordt verkregen met behulp van het slijtvlak en de daarop zichtbare lijnenstelsels, met een nauwkeurigheid van ongeveer 1° .

Op deze wijze gelukt het, met een aantal voorzorgen, goede éénkristallen te verkrijgen. Echter werkt de methode niet met volledige zekerheid. Door de vereischte grootte der kristallen neemt de kans op fouten toe, en herhaaldelijk werden dan ook kristallen verkregen, die slechts voor een gedeelte de gewenschte oriëntatie bezaten.

Voor de meting van het warmtegeleidingsvermogen volgens de in hoofdstuk I §§ 2—4 beschreven methode zijn twee kristallen van gelijke lengte en precies dezelfde oriëntatie noodig. Teneinde geheel zeker te zijn van het laatste is het noodzakelijk deze twee kristallen uit één enkel groot éénkristal te splijten. In het geval van een *P*-kristal levert dit geen moeilijkheid op, daar het slijtvlak loodrecht op de lengte-as van het kristal staat: er behoeven slechts twee even lange stukken van een groot *P*-kristal afgespleten te worden. Anders is het echter in het geval van een *S*-kristal (S_1 of S_2), waarbij het slijtvlak evenwijdig is aan de lengte-as. Daarom werd voor dit geval een gietvorm gemaakt, bestaande uit 10 in elkaar passende steatiet-platen, waarmee éénkristallen gemaakt kunnen worden van den vorm, weergegeven in fig. 7 (*T*: richting van de trigonale as). Door zulk een kristal te splijten op de plaatsen

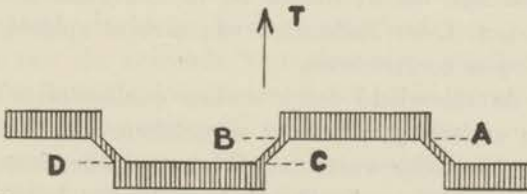


Fig. 7. Vorm van het groote *S*-éenkristal, gebruikt voor het maken van paren *S*-éenkristallen. *T*: richting van de trigonale as.

A, *B*, *C* en *D* worden twee *S*-kristallen van dezelfde lengte en oriëntatie verkregen.

Het maken van deze éénkristallen van meer gecompliceerden vorm leverde wat meer moeilijkheden op dan het maken der rechte

éénkristallen, doch met de noodige voorzorgen werden goede exemplaren verkregen. Ook gelukte het, zoowel *P*- als *S*-éénkristallen in hoefijzervorm te maken, die echter niet gebruikt werden voor de definitieve metingen in verband met moeilijkheden bij de correctiebepaling.

Het maken van éénkristallen met zijkstukjes ten behoeve van warmtegeleidingsmetingen volgens de in hoofdstuk I § 6 beschreven methode gelukte eveneens zonder moeilijkheden.

§ 3. *Onderzoek der éénkristallen.*

Om te onderzoeken of een aldus gemaakt kristal werkelijk een éénkristal is, wordt het kristal afgeëtst met verdund salpeterzuur en vervolgens bekeken in een evenwijdigen lichtbundel. Na het afetsen bestaat het oppervlak van het kristal geheel uit kleine kristalvlakjes. De reflectie van het licht wordt dan niet bepaald door den stand van het macroscopische oppervlak ten opzichte van den lichtbundel, doch door de ligging van deze kristalvlakjes ten opzichte van den bundel. In de juiste richting waarnemend ziet men het oppervlak zeer helder oplichten; komt echter een fout voor, dan zal op die plaats de reflectie in andere richting geschieden, waardoor een donker gedeelte op het oppervlak wordt waargenomen. De geringste fout is op deze wijze te constateeren.

Nauwkeurige onderzoeken, met behulp van Röntgenstralen¹⁾, hebben aangetoond, dat kristallen, waarvan geen der oppervlakken fouten vertoonde, ook inwendig geheel éénkristallig waren, hetgeen voor de hand ligt, omdat fouten bij de kristallisatie meestal van buitenaf groeien. Door onderzoek van diverse slijtvlakken is dit bovendien nog te controleeren.

Teneinde de zuiverheid der kristallen kwalitatief te kunnen beoordeelen en onderling te kunnen vergelijken, werd voor sommige kristallen de elektrische weerstand R bij verschillende temperaturen bepaald. De verhouding $R_T/R_{0^\circ\text{C}}$ is namelijk bij lage temperatuur zeer sterk afhankelijk van de zuiverheid¹⁾ en is dus een goed criterium hiervoor.

In tabel I is deze verhouding voor eenige kristallen bij verschil-

¹⁾ L. SCHUBNIKOW en W. J. DE HAAS, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 207c; Proc. Kon. Akad. Amsterdam **33**, 350, 1930.

TABEL I.
 $R_T/R_{0^\circ\text{C}}$ voor Bi-éénkristallen.

T °K	Kristallen				
	Bi-III'-1934 P	PZ 2	PZ 4	P 674	PE
70.85			0.244	0.2377	
20.37	0.0893	0.0711	0.0555	0.0467	0.0919
18.47		0.0634	0.0474	0.0394	
14.15		0.0452	0.0324	0.0244	0.0638

lende temperaturen opgegeven. Bi-III'-1934 P , PZ 2 en PZ 4 zijn bij de in hoofdstukken III en IV beschreven onderzoeken gebruikte kristallen, resp. vervaardigd uit Bismuth HILGER H. S. Brand, Laboratory No. 8016, 9506 en 10283 (5-maal omgekristalliseerd); P 674 is een zeer zuiver P -kristal, onderzocht door SCHUBNIKOW en DE HAAS; PE is een proefkristalletje, rechtstreeks vervaardigd uit Bismuth HILGER H. S. Brand, Laboratory No. 10823. Uit deze gegevens voor PZ 4 en PE blijkt duidelijk de groote invloed van herhaalde kristallisatie op de zuiverheid.

§ 4. Monteerling der kristallen in het toestel.

Bij het monteren in het toestel met twee dampspanningsthermometers worden de beide kristallen aan de bovenzijde met WOOD's metaal gesoldeerd tegen de koperen stopjes, die de ondereinden vormen van beide buisjes B_1 en B_2 (zie hoofdstuk I § 3), en aan de onderzijde tegen het U-vormige koperen sluitstukje; bij deze bewerking bleek de kleine bewegingsvrijheid van het buisje B_1 , tengevolge van de veerende spiraalvormige winding, een groot gemak te zijn, daar hierdoor de lengte der beide kristallen slechts tot op eenige tienden van mm gelijk behoefde te zijn.

Het soldeeren moet zeer zorgvuldig geschieden, opdat de overgangswarmteweerstand van de soldeercontacten verwaarloosd kan worden. Hiertoe is allereerst noodzakelijk, dat de eindvlakjes der kristallen geheel vlak zijn. Bij de P -kristallen zijn dit slijtvlakken, die uit den aard der zaak vlak zijn. Bij de S -kristallen is dit echter in het algemeen niet het geval tengevolge van onvolkomen vlakheid van den steatiet-vorm. Daarom is het noodig, de uiteinden der S -kristallen eerst voorzichtig vlak te polijsten. Voorts bleek het

voor het soldeeren gunstig te zijn, de kristallen aan de uiteinden electrolytisch met een uiterst dun koperlaagje te bedekken. Waarschijnlijk kan hierdoor tevens het diffundeeren van onzuiverheden uit het WOOD's metaal in het kristal grootendeels voorkomen worden.

Bij het monteeren van het kristal in het toestel met twee weerstandsthermometers behoeft niet dezelfde zorg besteed te worden aan het soldeercontact, daar dit hier niet begrepen is in den gemeten warmteweerstand. De onderzijde van het kristal wordt vóór het soldeeren electrolytisch verkoperd.

HOOFDSTUK III.

Metingen van het warmtegeleidingsvermogen van bismuth-éénkristallen van verschillende oriëntaties.

§ 1. *Methode en materiaal.*

De in dit hoofdstuk vermelde metingen werden alle verricht volgens de in hoofdstuk I §§ 2—5 beschreven methode. Voor de betekenis der in de tabellen gebruikte letters wordt verwezen naar § 5 van genoemd hoofdstuk.

De kristallen werden gemaakt volgens de in hoofdstuk II aangegeven methode uit Bismuth HILGER H. S. Brand, Laboratory No. 8016.

§ 2. *Bepaling van den correctieweerstand.*

Teneinde den warmte weerstand van de Bi-éénkristallen te kunnen berekenen was het noodig den correctieweerstand w'' (zie hoofdstuk I § 4) afzonderlijk te bepalen als functie van de temperatuur. De resultaten van deze metingen zijn in tabel II opgegeven. Met de in de zesde kolom opgegeven waarden van w'' moeten dus de gemeten warmte weerstanden w' verminderd worden, om den gecorrigeerden warmte weerstand w der kristallen te verkrijgen.

§ 3. *Warmtegeleidingsvermogen in de richting van de trigonale as*¹⁾.

Uit één lang P -kristal werden de twee kristallen Bi-III-1934 P gespleten. De lengten van beide kristallen bedroegen resp. 2.838 cm en 2.826 cm, hun doorsneden 0.1982 cm² en 0.2104 cm².

Er werd een aantal metingen verricht in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof benevens één meting in het temperatuurgebied van vloeibare zuurstof. De resultaten hiervan zijn opgegeven in tabel III, evenals de met behulp van de gegevens uit tabel II

¹⁾ W. J. DE HAAS en W. H. CAPEL, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 231d; Physica 1, 725, 1934.

TABEL II.
Correctieweerstand.

Meting nr.	ΔT	$\Delta T_b - \Delta T_a$	Q 10 ⁻³ watt	$Q_b - Q_a$ 10 ⁻³ watt	w'' watt ⁻¹	\bar{T} °K
I a	0.194	0.224	1.16	13.69	16.4	19.54
I b	0.418		14.85			
II a	0.234	0.192	3.57	10.48	18.3	16.48
II b	0.426		14.05			
III a	0.208	0.194	2.78	10.49	18.5	18.53
III b	0.402		13.27			
IV a	0.278	0.140	0.16	8.39	16.7	19.02
IV b	0.418		8.55			
V a	0.279	0.187	0.21	10.59	17.7	20.03
V b	0.466		10.80			
VI a	0.97	0.56	10.49	7.49	74.8	81.45
VI b	1.53		17.98			
VII a	0.315	0.263	6.57	13.97	18.8	17.55
VII b	0.578		20.54			

berekende gecorrigeerde waarden w van den warmteweerstand der kristallen.

Uit de beide metingen (II en IV) bij 19.53° K volgt, dat de onderlinge nauwkeurigheid ongeveer 1.6% bedroeg, hetgeen in overeenstemming is met de schatting van de nauwkeurigheid op grond van de in hoofdstuk I § 5 genoemde overwegingen.

Fig. 8 geeft een grafische voorstelling van den warmteweerstand w der kristallen als functie van de temperatuur voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

Omdat de gevolgde meetmethode speciaal geschikt was voor dit temperatuurgebied en daarentegen moeilijkheden opleverde in het temperatuurgebied van vloeibare zuurstof (of stikstof) werd in dit laatste gebied slechts één enkele meting verricht. Aangezien dus over het verloop van den warmteweerstand als functie van de

TABEL III.
Warmteweerstand van kristallen Bi-III-1934 P.

Meting nr.	ΔT	$\Delta T_b - \Delta T_a$	Q 10 ⁻³ watt	$Q_b - Q_a$ 10 ⁻³ watt	w' watt ⁻¹	w watt ⁻¹	\bar{T} °K
I	a	0.579	2.30	8.68	66.7	48.1	18.33
	b		10.98				
II	a	0.635	3.04	9.73	65.3	48.9	19.53
	b		12.77				
III	a	0.356	3.58	4.91	72.4	54.7	20.01
	b		8.49				
IV	a	0.611	2.25	9.47	64.5	48.1	19.53
	b		11.72				
V	a	0.648	2.25	10.27	63.1	44.3	17.63
	b		12.52				
VI	a	0.649	1.16	10.42	62.3	44.0	16.54
	b		11.58				
VII	a	2.11	3.06	8.73	241.6	166.8	81.44
	b		11.79				

temperatuur in de omgeving van 81.44° K niets bekend is, is de meting bij deze temperatuur niet in de grafische voorstelling opgenomen.

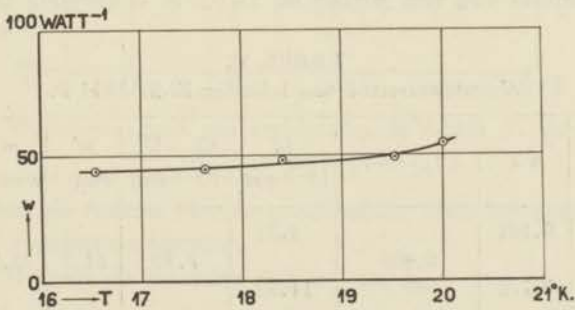


Fig. 8. Warmteweerstand van éénkristallen Bi-III-1934 P als functie van de temperatuur.

Uit de afmetingen der kristallen en de gevonden waarden van w kunnen de specifieke warmteweerstand w_{sp} en het specifieke warmtegeleidingsvermogen λ_{sp} berekend worden. In tabel IV zijn deze waarden opgegeven.

TABEL IV.
Specifieke warmteweerstand en warmtegeleidingsvermogen in de richting van de trigonale hoofdas.

T °K	w_{sp} watt ⁻¹ cm	λ_{sp} watt cm ⁻¹
81.44	6.01	0.166
20.01	1.97	0.507
19.53	1.75	0.572
18.33	1.73	0.577
17.63	1.60	0.626
16.54	1.59	0.631

§ 4. *Contrôle van den overgangsweerstand der contacten.*

In hoofdstuk I § 4 werd reeds opgemerkt, dat het noodzakelijk is, dat de overgangsweerstand aan de uiteinden der kristallen verwaarloosbaar klein is vergeleken bij den warmteweerstand der kristallen, om betrouwbare resultaten te verkrijgen.

Om dit te controleeren werd van de kristallen Bi-III-1934 P een stuk afgespleten, waarna de warmteweerstand van de overblijvende kortere kristallen Bi-III'-1934 P bepaald werd. De lengte van elk dezer kristallen bedroeg 1.95 cm.

Het resultaat van een meting bij 18.52° K is vermeld in tabel V.

TABEL V.
Warmteweerstand van kristallen Bi-III'-1934 P .

Meting nr.	ΔT	$\Delta T_b - \Delta T_a$	Q 10 ⁻³ watt	$Q_b - Q_a$ 10 ⁻³ watt	w' watt ⁻¹	w watt ⁻¹	\bar{T} °K
a	0.361		4.01				
I		0.409		7.92	51.7	33.2	18.52
b	0.770		11.93				

Door interpolatie tusschen de waarden uit tabel III volgt voor

den warmteweerstand der kristallen Bi-III-1934 *P* bij 18.52° K de waarde 48.2 watt⁻¹.

De verhouding der warmteweerstanden bedroeg dus

$$48.2 : 33.2 = 1.45.$$

Deze verhouding moet gelijk zijn aan de verhouding van de sommen der lengten van de beide kristallenparen. Deze som bedroeg 5.66 cm voor Bi-III-1934 *P*, en 3.90 cm voor Bi-III'-1934 *P*; dus de lengteverhouding bedroeg

$$5.66 : 3.90 = 1.45.$$

De overeenstemming is dus binnen de nauwkeurigheidsgrens juist, zoodat de invloed van den overgangsweerstand der contacten verwaarloosd mag worden.

§ 5. Warmtegeleidingsvermogen in de richting van een binaire as¹⁾.

Uit een groot éénkristal van de oriëntatie S_1 en van den in fig. 7 aangegeven vorm werden de twee kristallen Bi-V-1934 S_1 gespleten. De lengten van beide kristallen bedroegen resp. 2.870 cm en 2.859 cm, hun doorsneden 0.2546 cm² en 0.2646 cm².

De resultaten der metingen zijn opgegeven in tabel VI.

Fig. 9 geeft een grafische voorstelling van den warmteweerstand w

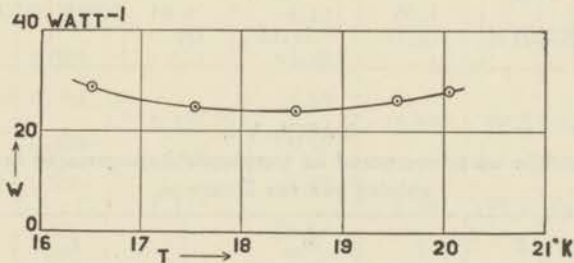


Fig. 9. Warmteweerstand van éénkristallen Bi-V-1934 S_1 als functie van de temperatuur.

der kristallen als functie van de temperatuur voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

Tabel VII geeft de waarden van w_{sp} en λ_{sp} .

¹⁾ W. J. DE HAAS en W. H. CAPEL, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 233a; Physica 1, 929, 1934.

TABEL VI.
Warmteweerstand van kristallen van Bi-V-1934 S₁.

Meting nr.	ΔT	$\Delta T_b - \Delta T_a$	Q 10 ⁻³ watt	$Q_b - Q_a$ 10 ⁻³ watt	w' watt ⁻¹	w watt ⁻¹	\bar{T} °K																																																		
I a	0.391	0.425	3.43	9.95	42.7	26.3	19.53																																																		
I b	0.816		13.38					II a	0.389	0.384	3.94	9.03	42.5	24.0	18.53	II b	0.773	12.97	III a	0.347	0.472	2.85	10.05	47.0	28.7	16.50	III b	0.819	12.90	IV a	0.273	0.379	3.17	8.29	45.7	28.0	20.04	IV b	0.652	11.46	V a	0.367	0.429	4.28	9.84	43.6	24.8	17.53	V b	0.796	14.12	VI a	0.98	1.06	5.04	6.64	159.8
II a	0.389	0.384	3.94	9.03	42.5	24.0	18.53																																																		
II b	0.773		12.97					III a	0.347	0.472	2.85	10.05	47.0	28.7	16.50	III b	0.819	12.90	IV a	0.273	0.379	3.17	8.29	45.7	28.0	20.04	IV b	0.652	11.46	V a	0.367	0.429	4.28	9.84	43.6	24.8	17.53	V b	0.796	14.12	VI a	0.98	1.06	5.04	6.64	159.8	85.0	81.47	VI b	2.04	11.68						
III a	0.347	0.472	2.85	10.05	47.0	28.7	16.50																																																		
III b	0.819		12.90					IV a	0.273	0.379	3.17	8.29	45.7	28.0	20.04	IV b	0.652	11.46	V a	0.367	0.429	4.28	9.84	43.6	24.8	17.53	V b	0.796	14.12	VI a	0.98	1.06	5.04	6.64	159.8	85.0	81.47	VI b	2.04	11.68																	
IV a	0.273	0.379	3.17	8.29	45.7	28.0	20.04																																																		
IV b	0.652		11.46					V a	0.367	0.429	4.28	9.84	43.6	24.8	17.53	V b	0.796	14.12	VI a	0.98	1.06	5.04	6.64	159.8	85.0	81.47	VI b	2.04	11.68																												
V a	0.367	0.429	4.28	9.84	43.6	24.8	17.53																																																		
V b	0.796		14.12					VI a	0.98	1.06	5.04	6.64	159.8	85.0	81.47	VI b	2.04	11.68																																							
VI a	0.98	1.06	5.04	6.64	159.8	85.0	81.47																																																		
VI b	2.04		11.68																																																						

TABEL VII.
Specifieke warmteweerstand en warmtegeleidingsvermogen in de richting van een binaire as.

T °K	w_{sp} watt ⁻¹ cm	λ_{sp} watt cm ⁻¹
81.47	3.85	0.260
20.04	1.27	0.788
19.53	1.19	0.839
18.53	1.09	0.920
17.53	1.12	0.890
16.50	1.30	0.769

§ 6. Warmtegeleidingsvermogen in de richting van een bissectrix tusschen twee binaire assen ¹⁾).

Uit een groot éénkristal van de oriëntatie S_2 en van den in fig. 7 aangegeven vorm werden de twee kristallen Bi-IV-1934 S_2 gespleten. De lengten van beide kristallen bedroegen resp. 2.829 cm en 2.839 cm, hun doorsneden 0.2679 cm² en 0.2785 cm². De resultaten der metingen zijn opgegeven in tabel VIII.

TABEL VIII.
Warmteweerstand van kristallen Bi-IV-1934 S_2 .

Meting nr.	ΔT	$\Delta T_b - \Delta T_a$	Q 10 ⁻³ watt	$Q_b - Q_a$ 10 ⁻³ watt	w' watt ⁻¹	w watt ⁻¹	\bar{T} °K
I a	0.380	0.459	3.71	12.51	36.7	20.0	19.03
I b	0.839		16.22				
II a	0.279	0.392	1.30	10.17	38.6	20.9	20.04
II b	0.671		11.47				
III a	0.388	0.383	2.23	10.29	37.2	18.7	18.52
III b	0.771		12.52				
IV a	0.365	0.441	4.12	11.23	39.3	21.0	16.51
IV b	0.806		15.35				
V a	0.382	0.426	4.88	10.69	39.8	21.0	17.52
V b	0.808		15.57				
VI a	0.95	1.11	4.35	6.32	175.7	100.9	81.48
VI b	2.06		10.67				

Fig. 10 geeft een grafische voorstelling van den warmteweerstand w der kristallen als functie van de temperatuur voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

Tabel IX geeft de waarden van w_{sp} en λ_{sp} .

¹⁾ W. J. DE HAAS en W. H. CAPEL, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 233a; Physica 1, 929, 1934.

TABEL IX.

Specifieke warmteweerstand en warmtegeleidingsvermogen in de richting van een bissectrix tusschen twee binaire assen.

T °K	w_{sp} watt ⁻¹ cm	λ_{sp} watt cm ⁻¹
81.48	4.86	0.206
20.04	1.01	0.993
19.03	0.96	1.037
18.52	0.90	1.110
17.52	1.01	0.988
16.51	1.01	0.988

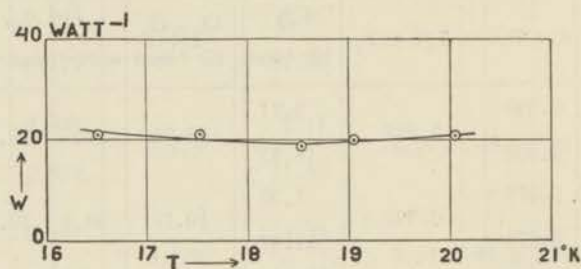


Fig. 10. Warmteweerstand van éénkristallen Bi-IV-1934 S₂ als functie van de temperatuur.

§ 7. Discussie van de resultaten.

Door KAYE en HIGGINS ¹⁾ zijn metingen gedaan van het warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen bij 27° C. Zij vonden:

$$\lambda_{sp} = 0.0542 \text{ watt cm}^{-1}, \text{ // trigonale hoofdas,}$$

$$\lambda_{sp} = 0.0933 \text{ watt cm}^{-1}, \text{ } \perp \text{ trigonale hoofdas.}$$

Bij normale temperatuur staat dus de richting van het grootste warmtegeleidingsvermogen loodrecht op de hoofdas. Uit de bovenvermelde metingen blijkt, dat dit het geval is voor het geheele temperatuurgebied van 300° K tot 16.5° K.

Bovendien blijkt er een verschil te bestaan tusschen het warmtegeleidingsvermogen van de S₁- en de S₂-kristallen. Bij 81.5° K is het S₁-kristal de beste geleider, bij waterstoftemperaturen daarentegen het S₂-kristal.

¹⁾ G. W. C. KAYE en W. F. HIGGINS, Phil. Mag. (7) 8, 1056, 1929.

In fig. 11 is het verloop van het specifieke warmtegeleidingsvermogen (uitgedrukt in $\text{cal cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$) in de drie hoofdrichtingen

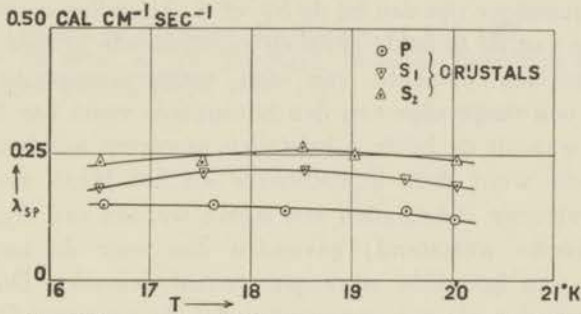


Fig. 11. Specifiek warmtegeleidingsvermogen van bismuth-éénkristallen van verschillende as-oriëntaties als functie van de temperatuur.

van het Bi-kristal als functie van de temperatuur weergegeven voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof. Voor de P -kristallen blijft λ_{sp} toenemen met afnemende temperatuur tot 16.5°K toe, voor de S -kristallen vertoont λ_{sp} daarentegen een maximum bij ongeveer 18.5°K .

Voor metalen is het normale verloop van λ_{sp} als functie van de temperatuur zoodanig, dat een maximum optreedt, en wel bij een temperatuur, die des te lager is, naarmate het metaal zuiverder is ¹⁾. Bij zuivere metalen ligt dit maximum in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof of daar beneden.

Het verloop van λ_{sp} voor de drie hoofdrichtingen van het Bi-kristal is hiermee in overeenstemming. De vorm van de kromme voor het P -kristal schijnt er op te wijzen, dat een maximum voorkomt bij een temperatuur, iets beneden 16.5°K gelegen.

Het is mogelijk, dat het verschil in plaats van het maximum van λ_{sp} voor de P - en S -kristallen een eigenschap van het Bi-kristal is; het lijkt echter waarschijnlijk, dat dit verschil toegeschreven moet worden aan een verschil in zuiverheid der P - en S -kristallen. Dit verschil in zuiverheid zou dan een gevolg zijn van een betere zelf-zuivering bij het maken der P -kristallen (verg. hoofdstuk II).

¹⁾ Zie H. BREMMER, Dissertatie Leiden 1934.

E. GRÜNEISEN en E. GOENS, Zs. f. Phys. **44**, 615, 1927.

Inderdaad is door SCHUBNIKOW en DE HAAS ¹⁾ gevonden, dat deze zelfzuivering afhankelijk is van de omstandigheden, waaronder het kristal groeit. Het is mogelijk, dat deze omstandigheden bij het *P*-kristal gunstiger zijn dan bij de *S*₁- of *S*₂-kristallen, waarschijnlijk tengevolge van de in beide gevallen verschillende oriëntatie van de kristalassen ten opzichte van den temperatuurgradiënt, doch misschien ook tengevolge van den bijzonderen vorm van het groote *S*-kristal, waaruit de beide *S*-kristallen gespleten worden.

Inderdaad werd door SCHUBNIKOW en DE HAAS systematisch voor de zuiverste *P*-kristallen een lagere waarde van $R_{20,37^{\circ}\text{K}}/R_{0^{\circ}\text{C}}$ (*R*: elektrische weerstand) gevonden dan voor de zuiverste *S*-kristallen, van hetzelfde uitgangsmateriaal gemaakt. Dit kan beschouwd worden als een aanwijzing, dat de zuiverste *P*-kristallen zuiverder waren dan de zuiverste *S*-kristallen, in overeenstemming met bovengenoemde verklaring van de ligging van het maximum van λ_{sp} bij lagere temperatuur voor het *P*-kristal dan voor de *S*-kristallen.

Door eenige andere onderzoekers werden metingen gedaan van het warmtegeleidingsvermogen van bismuth boven 80° K, meest echter niet aan éénkristallen. Zoo vonden bijv. EUCKEN en NEUMANN ²⁾ voor een polykristallijn staafje bismuth met een doorsnede der kristallieten van 0.25 cm² bij 90° K: $\lambda_{\text{sp}} = 0.266$ watt cm⁻¹; hieruit zou in verband met de bovenvermelde waarden geconcludeerd kunnen worden, dat het meerendeel der kristallieten met de binaire as in de lengterichting van het staafje lag. GEHLHOFF en NEUMEIER ³⁾ vonden voor een gegoten staafje bij 83° K: $\lambda_{\text{sp}} = 0.261$ watt cm⁻¹, terwijl GIEBE ⁴⁾ bij 87° K vond voor zuiver Bi: $\lambda_{\text{sp}} = 0.233$ watt cm⁻¹ (verg. voor verdere metingen aan éénkristallen hoofdstuk IV § 4 en hoofdstuk V § 3).

Wanneer wij de gevonden waarden vergelijken met die van KAYE en HIGGINS bij 300° K, blijkt, dat voor het *P*-kristal

$$\frac{\lambda_{\text{sp}}(20^{\circ}\text{K})}{\lambda_{\text{sp}}(300^{\circ}\text{K})} = \frac{0.507}{0.0542} = 9.4.$$

¹⁾ L. SCHUBNIKOW en W. J. DE HAAS, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 207c; Proc. Kon. Akad. Amsterdam **33**, 350, 1930.

²⁾ A. EUCKEN en O. NEUMANN, Zs. f. phys. Chem. **111**, 431, 1924.

³⁾ G. GEHLHOFF en F. NEUMEIER, Verh. D. phys. Ges. **15**, 876, 1069, 1913.

⁴⁾ E. GIEBE, Verh. D. phys. Ges. **5**, 60, 1903.

Deze waarde is zeer hoog en wordt slechts overschreden door de waarden, gevonden voor enkele zeer zuivere staafjes van de goede warmtegeleiders onder de metalen ¹⁾ en isolatoren ²⁾.

¹⁾ E. GRÜNEISEN en E. GOENS, Zs. f. Phys. **44**, 615, 1927.

²⁾ W. J. DE HAAS en TH. BIERMASZ, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 236e; Physica **2**, 673, 1935.

HOOFDSTUK IV.

Metingen van het warmtegeleidingsvermogen van bismuth-éénkristallen in transversale magneetvelden.

§ 1. Voorloopige metingen.

De eerste metingen betreffende den invloed van een magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen van bismuth-éénkristallen in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof werden verricht volgens de in hoofdstuk I §§ 2—5 beschreven methode met de kristallen Bi-III'-1934 *P*. Deze waren vervaardigd uit Bismuth HILGER H. S. Brand, Laboratory No. 8016, en verkregen door van de kristallen Bi-III-1934 *P* een stuk af te splijten (verg. hoofdstuk III § 4). Het transversale magneetveld werd verkregen met behulp van een klein type WEISS-magneet met waterkoeling (0—6000 gauss). De (niet gepubliceerde) resultaten van deze voorloopige metingen zijn vermeld in tabel X.

TABEL X.
Warmteweerstand van kristallen Bi-III'-1934 *P* in transversale magneetvelden.

<i>H</i> gauss	<i>T</i> °K	<i>w</i> watt ⁻¹
0	18.52	33.2
684	18.50	33.6
1118	18.50	34.1
2257	18.50	33.9
5546	18.50	33.7

Uit deze resultaten blijkt, dat het effect van het magneetveld, in verband met de nauwkeurigheid, te gering is om iets te kunnen concluderen over den vorm van de overgangskromme. De meest voor de hand liggende interpretatie is, dat beneden 1000 gauss reeds een verzadigingswaarde bereikt is van ongeveer 33.8 watt⁻¹ (verg. latere metingen); de maximale toename van *w* in het transversale magneetveld zou dus ruim 1.5% bedragen.

Draaiing van het magneetveld om de trigonale as van het kristal bij 1118 gauss gaf geen meetbare verandering van den warmte-weerstand.

Het resultaat van deze voorloopige metingen was een veel geringere invloed van het magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen bij zeer lage temperaturen dan verwacht werd, onder meer op grond van kort te voren gepubliceerde metingen van REDDEMANN¹⁾, die bij 89.6° K en bij 78.6° K een toename van ongeveer 20 % vond voor den warmte-weerstand van een Bi-éénkristal in een magneetveld van 5900 gauss. Metingen van RODINE²⁾ bij hoogere temperatuur schenen er zelfs op te wijzen, dat bij afnemende temperatuur de invloed van het magneetveld op den warmte-weerstand toeneemt.

Daarom werd allereerst het onderzoek voortgezet in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof, om te zien of daar overeenstemming werd gevonden met bovengenoemde auteurs. Inderdaad werden in het magneetveld verhoogingen van den warmte-weerstand van de orde van 20 % waargenomen, doch de resultaten waren niet voldoende reproduceerbaar. Om deze reden werd besloten, voor deze metingen de in hoofdstuk I § 6 beschreven methode te gebruiken.

§ 2. De onderzochte kristallen.

Voor deze methode was het noodig een nieuw kristal te maken van den in fig. 5 aangegeven vorm. Twee kristallen van dit type werden onderzocht³⁾, *PZ 2* en *PZ 4*, beide met de lengterichting parallel aan de richting van de trigonale as, dus *P*-kristallen. *PZ 2* werd rechtstreeks gekristalliseerd uit Bismuth HILGER H. S. Brand, Laboratory No. 9506; *PZ 4* daarentegen werd verkregen uit 5-maal omgekristalliseerd Bismuth HILGER H. S. Brand, Laboratory No. 10283. Door deze herhaalde kristallisatie wordt de zuiverheid van het toch reeds zeer zuivere uitgangsmateriaal niet onbelangrijk verbeterd (zie hoofdstuk II § 2). Het kristal *PZ 4* bleek zuiverder te

¹⁾ H. REDDEMANN, Ann. der Phys. (5) 20, 441, 1934.

²⁾ M. T. RODINE, Phys. Rev. (2) 46, 910, 1934.

³⁾ Dit onderzoek werd, onder leiding van Prof. Dr. W. J. DE HAAS, verricht in samenwerking met den heer A. N. GERRITSEN (Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 247c; Physica 3, 1143, 1936), aan wien ik mijn hartelijken dank hiervoor betuig.

zijn dan *PZ 2*, terwijl *PZ 2* weer zuiverder was dan Bi-III'-1934 *P* (zie hiervoor tabel I, hoofdstuk II § 3).

§ 3. *Electrische weerstand der kristallen.*

Daar het voor de interpretatie van de warmtegeleidingsmetingen van belang is tevens het electrisch geleidingsvermogen van hetzelfde kristal te kennen, werden bij dezelfde temperaturen, waarbij de warmte weerstand werd gemeten, ook metingen van den electrischen weerstand *R* gedaan. Deze geven tegelijkertijd een belangrijke aanwijzing over den zuiverheidsgraad van het kristal.

Ter vergelijking met de resultaten van SCHUBNIKOW en DE HAAS¹⁾ betreffende den invloed van magneetvelden op den electrischen weerstand van Bi-*P*-kristallen werden tevens een aantal series electrische weerstandsmetingen verricht bij constante temperatuur in toenemend magneetveld; bovendien werd de richting van het magneetveld ten opzichte van het kristal gevarieerd.

De electrische weerstandsmetingen werden bijna steeds verricht met het kristal reeds in het toestel gemonteerd. Om opwarming van het kristal door den meetstroom, die vrij hoog moest zijn in verband met den geringen weerstand van het kristal, te voorkomen, werd bij deze metingen het toestel gevuld met He-gas tot een druk van ongeveer 50 cm Hg.

Van het kristal *PZ 2* werd de electrische weerstand slechts bepaald in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, van *PZ 4* zoowel in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof als van vloeibare waterstof.

Tabel XI geeft den electrischen weerstand van beide kristallen bij verschillende temperaturen zonder magneetveld.

Uit de metingen bij 0° C (273.13° K) kunnen de vormfactoren *O/l* berekend worden (zie hoofdstuk I § 6). Voor *PZ 2* bedraagt deze 0.0488 cm, voor *PZ 4* is de waarde 0.0304 cm.

Met het zuiverste der beide kristallen, *PZ 4*, werd bovendien een aantal series metingen in verschillende magneetvelden verricht in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof zoowel als in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

¹⁾ L. SCHUBNIKOW en W. J. DE HAAS, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden No. 207a, c en d, 210a en b; Proc. Kon. Akad. Amsterdam 33, 130, 350, 363, 418 en 433, 1930.

De transversale magneetvelden werden verkregen met behulp van den reeds genoemden WEISS-magneet (0—6000 gauss). Daar

TABEL XI.
Electrische weerstand van Bi-éénkristallen PZ 2 en PZ 4.

T °K	PZ 2	PZ 4	T °K	PZ 2	PZ 4
	$10^3 R$ Ω	$10^3 R$ Ω		$10^3 R$ Ω	$10^3 R$ Ω
273.13	2.60	4.18	20.12	—	0.223
77.47	—	1.124	19.64	0.173	0.218
75.63	—	1.080	19.11	0.176	0.208
72.98	—	1.060	18.50	0.162	0.199
70.25	—	1.008	17.77	0.158	0.188
65.49	—	0.938	15.97	0.136	0.163
20.42	—	0.239	14.25	0.119	0.137
20.37	0.187	0.232			

het kristal zich niet over de geheele lengte l tusschen de beide paren zijarmen in een homogeen veld bevond, werd bij de opgave der veldsterkten H rekening gehouden met den inhomogeniteitsfactor

$$\frac{\int_0^l H/H_0 dx}{\int_0^l dx} \quad (H \text{ veldsterkte op afstand } x \text{ van het centrum van}$$

het veld, waar de veldsterkte H_0 bedraagt). In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, waar voor het warmtegeleidingsvermogen vooral het gedrag in lage veldsterkten van belang is, werden echter slechts metingen verricht in velden van 0—1200 gauss, die verkregen werden door het ijzer uit de magneetspoelen weg te nemen.

Daar de numerieke resultaten van deze metingen slechts van zijdelingsch belang zijn voor het eigenlijke doel van dit onderzoek, kan hier volstaan worden met een algemeen overzicht van de resultaten door middel van eenige grafieken.

Fig. 12 en fig. 13 geven de verhouding R_{HT}/R_{0T} (R_{HT} is de weerstand in een magneetveld H bij de temperatuur T , R_{0T} de weerstand zonder magneetveld bij de temperatuur T) als functie van het transversale magneetveld H , resp. voor het temperatuurgebied van vloeibare stikstof en voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof. De krommen I hebben betrekking op den stand van het

magneetveld, waarbij dit parallel is aan de richting van een bissectrice tussen twee binaire assen, dus $H // [11\bar{2}]$; in dezen stand is voor een P -kristal de weerstandsverandering bij een bepaalde H en

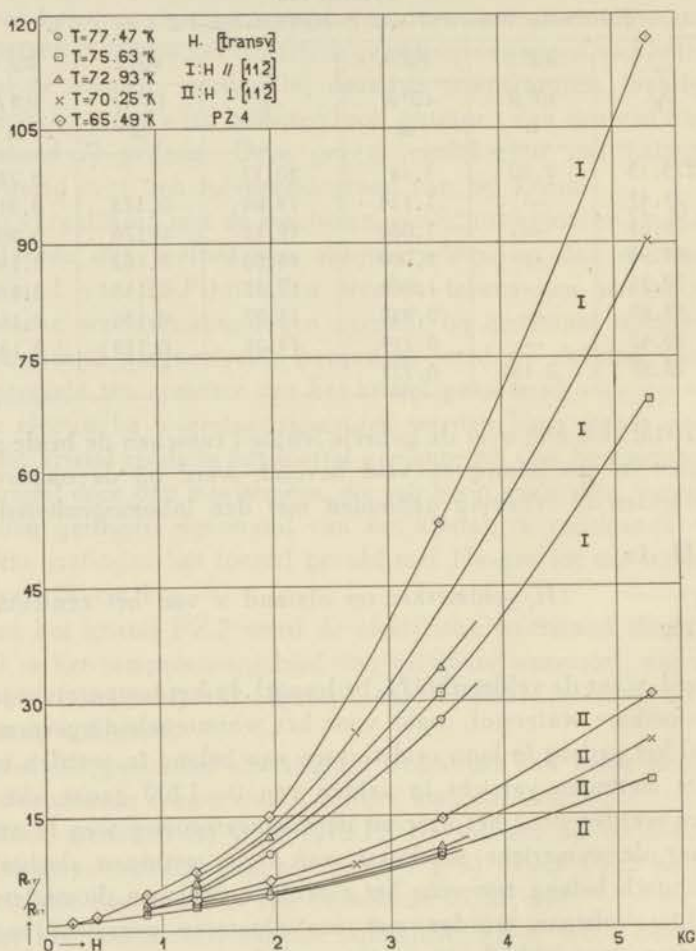


Fig. 12. R_{HT}/R_{0T} voor bismuth-éénkristal PZ 4 als functie van het transversale magneetveld in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof.

T maximaal. De krommen II hebben betrekking op den stand van het magneetveld, waarbij dit parallel is aan de richting van een binaire as, dus $H \perp [11\bar{2}]$; in dezen stand is de genoemde weerstandsverandering minimaal.

De stand van het magneetveld ten opzichte van de binaire assen van het kristal werd bepaald uit zogenaamde draadiagrammen, d.w.z. door den weerstand bij constante H en T te bepalen als

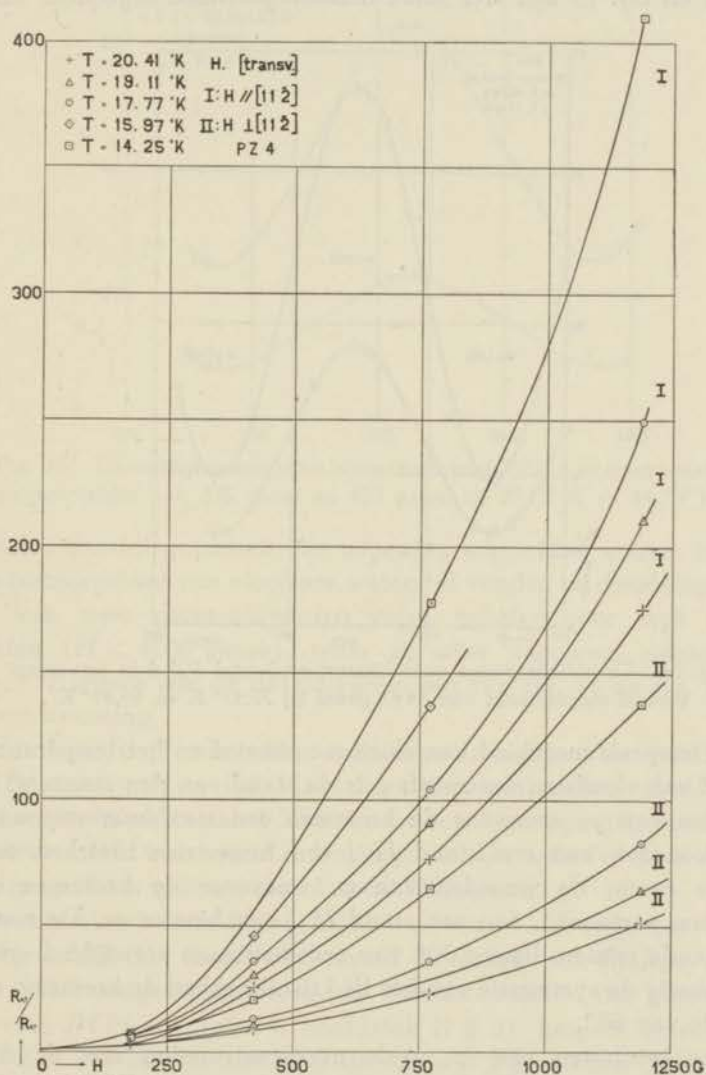


Fig. 13. R_{HT}/R_{0T} voor bismuth-éenkristal PZ 4 als functie van het transversale magneetveld in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

functie van den stand van den magneet, die om de richting van de lengte-as van het kristal gedraaid kon worden, waarbij de stand ten opzichte van een vasten index in hoekmaat bepaald werd. In fig. 14 en fig. 15 zijn vier zulke draaidiagrammen afgebeeld, resp.

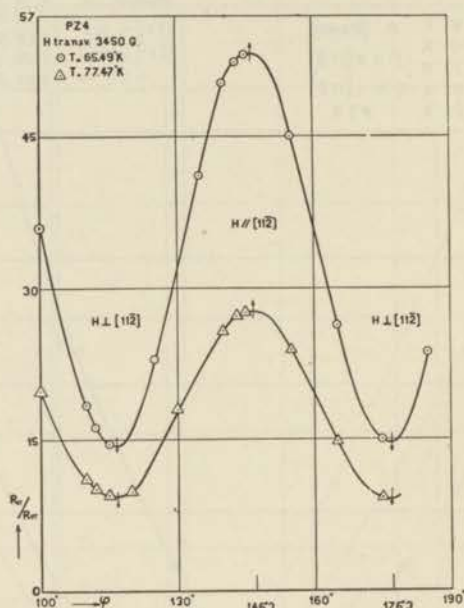


Fig. 14. Draaidiagrammen voor bismuth-éénkristal PZ 4 in een transversaal magneetveld van 3450 gauss bij 77.47° K en 65.49° K.

in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof en het temperatuurgebied van vloeibare waterstof; φ is de stand van den magneet. De waarden van φ , waarvoor de krommen een maximum vertoonen, beantwoorden aan een stand $H //$ een bissectrice tusschen twee binaire assen; de waarden van φ , waarvoor de krommen een minimum vertoonen, aan een stand $H //$ een binaire as. De naastbijliggende minima liggen 30° van een maximum verwijderd; overeenkomstig de symmetrie van het Bi-kristal hebben de krommen een periode van 60°.

Deze resultaten zijn in goede overeenstemming met de door SCHUBNIKOW en DE HAAS voor eenige zeer zuivere Bi-P-kristallen gevonden resultaten. De krommen van fig. 12 en fig. 13 vertoonen dezelfde gedaante als het begin-gedeelte (bij lage veldsterkten) der

door SCHUBNIKOW en DE HAAS gevonden krommen. SCHUBNIKOW en DE HAAS vonden in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof

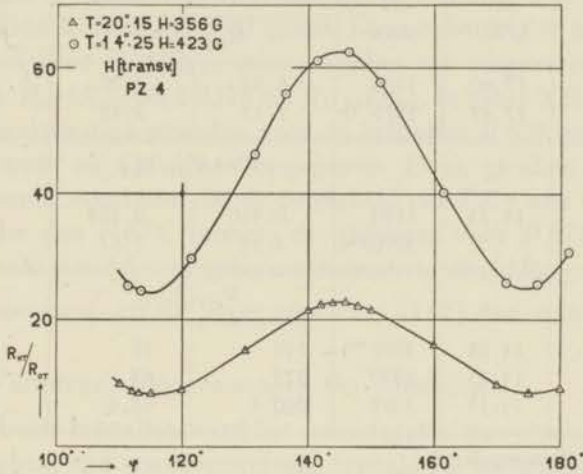


Fig. 15. Draadiagrammen voor bismuth-éénkristal *PZ 4* in transversale magneetvelden van 356 gauss en 423 gauss bij 20.15° K en 14.25° K.

eveneens draadiagrammen, die nagenoeg sinusoiden waren; in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof vonden zij draadiagrammen van meer gecompliceerden vorm, behalve voor lage veldsterkten ($H < 4000$ gauss), waar zij weer nagenoeg sinusoiden kregen. Hiermee zijn de draadiagrammen van fig. 14 en fig. 15 in overeenstemming.

Wat betreft de numerieke overeenstemming met de resultaten van SCHUBNIKOW en DE HAAS voor het temperatuurgebied van vloeibare stikstof, in tabel XII zijn overeenkomstige gegevens van hun kristal *P 674* en van *PZ 4* opgegeven. De waarden voor *PZ 4* werden grafisch geïnterpoleerd voor 3375 gauss.

De weerstandsverandering blijkt dus voor *PZ 4* ongeveer 10% groter te zijn dan voor *P 674*, terwijl de waarde van $R_T/R_{0^\circ\text{C}}$ voor *PZ 4* in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof iets groter is dan voor *P 674* (zie tabel I, hoofdstuk II § 3), hetgeen beteekent, dat *PZ 4* iets minder zuiver is dan *P 674*. Nu vonden inderdaad SCHUBNIKOW en DE HAAS voor drie *P*-kristallen van iets verschillende zuiverheid in dit temperatuurgebied een zeer kleine toename van $R_{HT}/R_{0^\circ\text{C}}$ bij afnemende zuiverheid, in tegenstelling met

TABEL XII.
Vergelijking van kristallen *P* 674, *P* 714 en *PZ* 4.

Kristal	<i>T</i> °K	<i>H</i> gauss	<i>H</i> //[112]	<i>H</i> ⊥[112]	$\frac{R_{\max.}}{R_{\min.}}$
			$R_{HT}/R_{0^\circ C}$		
<i>P</i> 674	77.40	3375	6.57	2.20	3.0
<i>PZ</i> 4	77.47	3375 *)	7.13	2.48	2.9
$10^{-3} R_{HT}/R_{0T}$					
<i>PZ</i> 4	14.25	1190	0.410	0.164	—
		3970 **)	4.54	1.81	—
$R_{HT}/R_{0^\circ C}$					
<i>PZ</i> 4	14.25	3970 **)	149	59	2.5
<i>P</i> 674	14.15	3970	222	63	3.5
<i>P</i> 714	14.15	3975	260.4	68.6	3.8
*) Geïnterpoleerd. **) Volgens schatting, onder aanname dat $\Delta R_{HT} \sim H^2$.					

wat zij vonden in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof; deze verschijnselen zijn dus met elkaar in overeenstemming, al kan hieraan niet te veel waarde gehecht worden wegens de geringheid der onderlinge verschillen. Intusschen blijkt door vergelijking met vroegere metingen van andere auteurs met minder zuiver materiaal¹⁾, dat met sterker toenemende onzuiverheid een snelle afname der verhouding $R_{HT}/R_{0^\circ C}$ gepaard gaat. Ook GRÜNEISEN en GIELESSEN²⁾ vonden voor hun kristal Bi 66, een *P*-kristal (hoek tusschen lengteas en trigonale as 2°), dat minder zuiver is dan *PZ* 4 (bij 78° K is $R_T/R_{0^\circ C}$ voor Bi 66: 0.284, voor *PZ* 4: 0.270), kleinere waarden voor de weerstandsverandering. De conclusie is dus, dat de zuiverheidsgraad der kristallen *P* 674 en *PZ* 4 vergelijkbaar is.

Een directe vergelijking der magnetische metingen voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof met de resultaten van SCHUBNIKOW en DE HAAS is niet mogelijk, daar *PZ* 4 slechts werd onderzocht in velden van 0—1200 gauss, terwijl de laagste veldsterkte bij SCHUBNIKOW en DE HAAS 3970 gauss bedroeg. Echter

¹⁾ Bijv. P. KAPITZA, Proc. Roy. Soc. London (A) 119, 407, 1928.

²⁾ E. GRÜNEISEN en J. GIELESSEN, Ann. der Phys. (5) 26, 449, 1936.

is bij lagere veldsterkten de weerstandsverandering ($R_{HT} - R_{0T} = \Delta R_{HT}$) nagenoeg evenredig met H^2 , waardoor een schatting gemaakt kan worden, welke weerstandsverandering *PZ 4* ongeveer gegeven zou hebben bij 3970 gauss. Deze schatting is in tabel XII opgegeven voor R_{HT}/R_{0T} ; deze waarden zijn omgerekend met behulp van $R_{0T}/R_{0^\circ\text{C}} = 0.0328$ op $R_{HT}/R_{0^\circ\text{C}}$. In tabel XII zijn verder de overeenkomstige waarden voor de kristallen *P 674* en *P 714* van SCHUBNIKOW en DE HAAS opgegeven. Deze getallen bevestigen bovenstaande conclusie, dat de zuiverheid van *PZ 4* niet veel minder is dan die van *P 674*. Immers de gegevens voor *P 674* en *P 714* toonen aan, dat bij iets grootere zuiverheid $R_{HT}/R_{0^\circ\text{C}}$ reeds aanzienlijk toeneemt, en wel meer voor $H // [11\bar{2}]$ dan voor $H \perp [11\bar{2}]$.

§ 4. Warmtegeleidingsvermogen der kristallen.

Voor beide kristallen werd het warmtegeleidingsvermogen zonder aanwezigheid van een magneetveld bepaald bij verschillende temperaturen in het gebied van vloeibare waterstof en in het gebied van vloeibare stikstof. In tabel XIII zijn w_{sp} en λ_{sp} opgegeven, met behulp van de vormfactoren O/l berekend uit de gemeten waarden van w .

In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof werden bovendien nog eenige metingen verricht bij temperaturen beneden 19°K , die echter eenigszins onregelmatige resultaten opleverden. Het verloop van w_{sp} als functie van de temperatuur in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof is voor beide kristallen weergegeven in fig. 16.

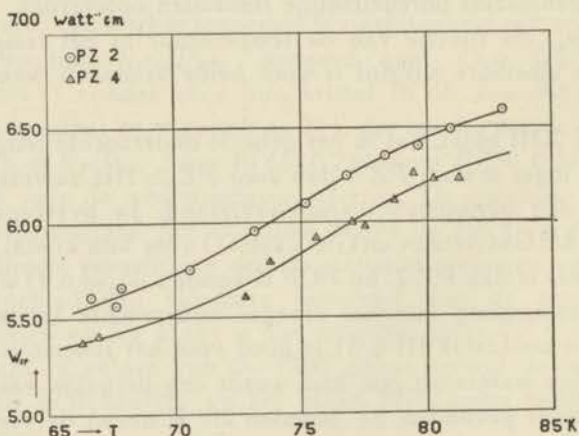
Uit tabel XIII blijkt, dat in het geheele onderzochte temperatuurgebied w_{sp} lager is voor *PZ 4* dan voor *PZ 2*. Het zuiverste kristal heeft dus den geringsten warmteweerstand. In overeenstemming hiermee is, dat GRÜNEISEN en GIELESSEN¹⁾ voor hun kristal Bi 66, dat minder zuiver is dan *PZ 2*, bij 79.6°K vonden $w_{sp} = 6.93 \text{ watt}^{-1} \text{ cm}$. De overeenstemming met het vroeger onderzochte kristal Bi-III-1934 *P* (zie hoofdstuk III § 3) is goed voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof; ook hier wordt een dergelijk verloop met de temperatuur gevonden, nl. beneden 20°K neemt de verandering

¹⁾ E. GRÜNEISEN en J. GIELESSEN, Ann. der Phys. (5) 26, 449, 1936.

TABEL XIII.

Warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen *PZ 2* en *PZ 4*.

<i>PZ 2</i>			<i>PZ 4</i>		
T °K	w_{sp} watt ⁻¹ cm	λ_{sp} wattcm ⁻¹	T °K	w_{sp} watt ⁻¹ cm	λ_{sp} wattcm ⁻¹
83.07	6.59	0.152	81.31	6.23	0.160
80.44	6.49	0.154	80.36	6.23	0.160
79.68	6.40	0.156	79.54	6.26	0.159
78.35	6.35	0.157	78.70	6.15	0.163
76.87	6.25	0.159	77.55	6.05	0.165
75.21	6.10	0.164	77.08	6.04	0.166
73.17	5.96	0.168	75.68	5.97	0.167
70.63	5.76	0.174	73.83	5.80	0.172
67.91	5.62	0.178	72.83	5.62	0.178
67.70	5.57	0.179	67.02	5.41	0.185
66.71	5.52	0.181	66.35	5.38	0.186
—	—	—	21.93	1.55	0.645
21.13	1.63	0.613	21.23	1.48	0.675
20.44	1.49	0.671	20.57	1.37	0.730
—	—	—	20.22	1.35	0.741
—	—	—	19.91	1.32	0.757
—	—	—	19.70	1.31	0.763
19.47	1.39	0.719	19.38	1.30	0.769

Fig. 16. Specifieke warmteweerstand van bismuth-éénkristallen *PZ 2* en *PZ 4* als functie van de temperatuur.

van w_{sp} met de temperatuur snel af. De waarden van w_{sp} voor Bi-III-1934 *P* liggen vrij veel hoger dan voor *PZ* 2, hetgeen in overeenstemming is met het feit, dat Bi-III-1934 *P* minder zuiver was dan *PZ* 2. Daarentegen ligt de waarde van w_{sp} voor Bi-III-1934 *P* bij 81.44°K lager dan de overeenkomstige waarden van *PZ* 2 en *PZ* 4, wat niet klopt met de overige, bovengenoemde gegevens in dit temperatuurgebied. Wellicht is dit te wijten aan de geringere nauwkeurigheid der metingen van Bi-III-1934 *P* in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof.

§ 5. *Invloed van een transversaal magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen der kristallen.*

Bij deze metingen werd steeds op de volgende wijze te werk gegaan. Eerst werd een meting van het warmtegeleidingsvermogen bij magneetveld 0 verricht (de resultaten van deze metingen zijn reeds in § 4 vermeld) en daarna werden, bij constant gehouden temperatuur van het bad en energiestroom, diverse metingen verricht in magneetvelden van toenemende veldsterkte (tot 5300 gauss), waarbij de magneet geplaatst werd in de positie van maximale elektrische weerstandsverandering ($H // [11\bar{2}]$). Deze positie was bekend uit de draaidiagrammen, opgenomen bij metingen van de elektrische weerstandsverandering (zie § 3). Daar bij toenemend magneetveld de warmteweerstand van het kristal toeneemt, liep bij deze series metingen de gemiddelde temperatuur van het kristal steeds iets op. Dit behoeft echter geen bezwaar op te leveren voor het beoordeelen der resultaten, daar met behulp van de reeds bekende gegevens over de toename van den warmteweerstand met de temperatuur gemakkelijk correcties bepaald kunnen worden, waarmee alle metingen van één serie op dezelfde temperatuur herleid kunnen worden. In bijna alle gevallen bleven deze correcties klein, vergeleken bij de waargenomen verandering van den warmteweerstand.

Bovendien werd bij sommige veldsterkten de magneet gedraaid, zoodat ook metingen gedaan konden worden bij eenige andere standen van het magneetveld ten opzichte van de binaire assen van het kristal. In het bijzonder geschiedde dit meerdere malen voor den stand van minimale elektrische weerstandsverandering van het kristal. In sommige gevallen werd hierbij een meetbare verandering

waargenomen, waarbij dan steeds de maximale elektrische weerstandsverandering en de maximale warmteweerstandsverandering bij een zelfden stand van den magneet bleken voor te komen, evenals de beide minimale; in andere gevallen bleek bij het draaien van den magneet geen meetbare verandering op te treden. Steeds echter was het verschil tusschen maximale en minimale warmteweerstandsverandering zoo gering, in verband met de precisie, dat het bepalen van volledige draaidiagrammen, zooals voor de elektrische weerstandsverandering geschiedde, geen zin had.

Steeds werd na elke verandering van de veldsterkte of van den stand van den magneet de stationnaire toestand afgewacht.

a. Metingen in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof.

In het temperatuurgebied van vloeibare stikstof werden bij diverse temperaturen zulke series metingen gedaan voor beide kristallen. In tabel XIV zijn voor *PZ 4* de volledige resultaten hiervan opgegeven; voor *PZ 2* werden soortgelijke resultaten verkregen. Daar hier slechts de relatieve waarden der diverse metingen ten opzichte van de metingen zonder magneetveld van belang zijn, zijn in tabel XIV alleen de gemeten warmteweerstanden w_{HT} opgegeven en werden deze waarden niet omgerekend op specifieke warmteweerstanden.

Deze resultaten werden op de bovenbeschreven wijze herleid op de temperaturen 80° , 76° , 72° en 68° K. Uit de aldus verkregen waarden werd voor de verschillende veldsterkten berekend de verhouding w_{HT}/w_{0T} (w_{HT} warmteweerstand bij magneetveld H en temperatuur T , w_{0T} warmteweerstand bij temperatuur T zonder magneetveld). In tabel XV zijn deze verhoudingen opgegeven, zowel voor *PZ 4* als voor *PZ 2*.

Fig. 17 geeft voor kristal *PZ 4* de verhouding w_{HT}/w_{0T} als functie van het magneetveld H bij verschillende temperaturen.

Uit tabel XV en fig. 17 volgt, dat de krommen, die w_{HT}/w_{0T} als functie van het magneetveld geven (in het vervolg magnetische overgangskrommen genoemd), duidelijk een neiging tot het bereiken van een verzadigingswaarde vertoonen. Voor *PZ 2* is dit verschijnsel minder duidelijk dan voor *PZ 4*; het schijnt, dat voor *PZ 2* deze verzadigingswaarde nog niet geheel bereikt is bij 5318 gauss, doch het ontbreken van metingen bij 4319 gauss maakt dit niet geheel zeker. Voor *PZ 4* is bij 68° , 72° en 76° K de ver-

TABEL XIV.

Warmteweerstand van Bi-éénkristal *PZ* 4 in transversale magneetvelden. $H//[11\bar{2}]$

<i>H</i> gauss	<i>T</i> °K	w_{HT} watt ⁻¹	<i>H</i> gauss	<i>T</i> °K	w_{HT} watt ⁻¹
217	80.44	218	2701	81.06	256
	77.65	209		78.09	252
	76.20	207		76.75	244
	72.96	196		73.50	234
	67.13	188		67.49	217
433	80.59	227	3451	81.10	257
	77.77	222		78.10	252
	76.33	216		76.79	247
	73.12	209		73.57	235
	67.22	200		67.51	218
864	80.79	241	4319	81.12	258
	77.90	236		78.13	252
	76.52	232		76.82	248
	73.30	222		73.54	235
	67.35	209		67.50	218?
1302	80.90	249	5318	81.14	259
	78.00	245		78.15	254
	76.63	238		76.85	248
	73.37	227		73.56	236
	67.41	213		67.53	218
1945	81.00	253			
	78.05	249			
	76.70	243			
	73.43	230			
	67.45	215			

zadigingswaarde geheel of nagenoeg geheel bereikt; bij 80° K treedt echter de verzadigingswaarde eerst op bij hogere veldsterkte dan waarbij gemeten werd. De verzadigingswaarde neemt af met afnemende temperatuur; ook dit is voor *PZ* 4 duidelijker dan voor *PZ* 2. De verschillen in procentuele warmteweerstandsverandering voor beide kristallen zijn echter bij alle veldsterkten gering.

Een tweede karakteristieke eigenschap van de magnetische overgangskrommen is het elkaar kruisen der krommen bij lagere tempe-

TABEL XV.

Toename van den warmteweerstand van Bi-éénkristallen *PZ 2* en *PZ 4* in transversale magnetevelden.

$$H//[11\bar{2}].$$

<i>H</i> gauss	w_{HT}/w_{0T} voor <i>PZ 2</i>				w_{HT}/w_{0T} voor <i>PZ 4</i>			
	80 °K	76 °K	72 °K	68 °K	80 °K	76 °K	72 °K	68 °K
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
217	1.04 ₅	1.04	1.03	1.05	1.05	1.04 ₅	1.05	1.05 ₅
433	1.09	1.08	1.07 ₅	1.09	1.11	1.10	1.11	1.12
864	1.14	1.13	1.12	1.14	1.17	1.17	1.16	1.17
1302	—	—	—	—	1.21 ₅	1.20	1.20	1.19
1945	1.20	1.20	1.18	1.19	1.23	1.22	1.21	1.21
2701	—	—	—	—	1.24	1.23	1.22 ₅	1.21
3451	1.23	1.22	1.20	1.20	1.25	1.24	1.23 ₅	1.21 ₅
4319	—	—	—	—	1.25 ₅	1.24	1.23 ₅	1.22
5318	1.24	1.25	1.22	1.22	1.26	1.24	1.23 ₅	1.22

ratuur. Dit is bijv. duidelijk te constateeren bij de krommen voor 68° en 72° K voor *PZ 4*. Bij lage veldsterkten ligt de kromme voor 68° hooger, bij hooge veldsterkten daarentegen die voor 72°. Dit verschijnsel wordt nog sterker geaccentueerd door vergelijking van deze krommen met de kromme voor 20.2° K, die gestippeld is aangegeven in fig. 17 (de metingen bij deze temperatuur worden hieronder nader behandeld). Met de eerstgenoemde eigenschap kan men deze aldus samenvatten: naarmate de temperatuur lager is, is ook de verzadigingswaarde lager, doch deze wordt reeds bij geringere veldsterkte bereikt en de helling van de kromme is aanvankelijk steiler.

Intusschen blijkt dit verschijnsel van het elkaar kruisen der krommen juist in het onderzochte temperatuurgebied te beginnen. Zoo blijkt bijv. voor *PZ 4* de kromme voor 80° K nog geheel boven die voor 76° K te liggen, terwijl die voor 76° K en 72° K elkaar reeds kruisen. Men kan dus zeggen, dat voor *PZ 4* het kruisen der krommen begint op te treden tusschen 76° K en 72° K, en evenzoo voor *PZ 2* tusschen 68° K en 72° K, al zijn voor dit kristal de verschijnselen iets minder duidelijk uitgesproken. Bij deze laatste overweging mag echter niet uit het oog verloren worden, dat het hier

gaat om verschillen, die de grens der nauwkeurigheid ternauwer-
nood overschrijden.

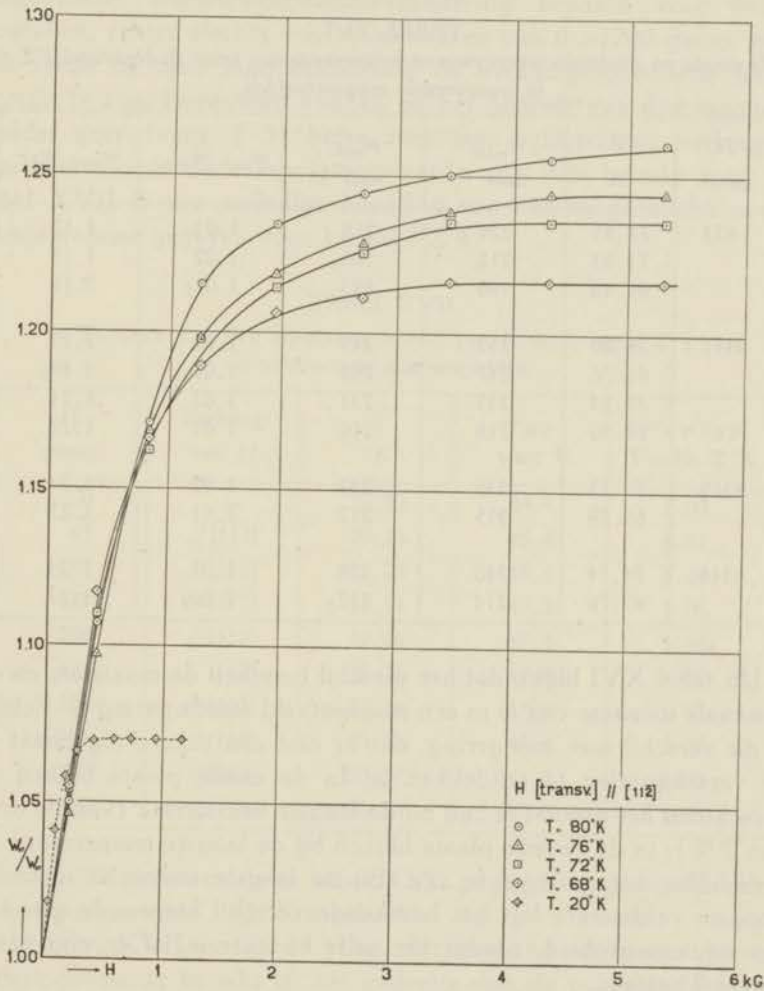


Fig. 17. w_{HT}/w_{0T} voor bismuth-éénkristal PZ 4 als functie van het transversale magneetveld bij verschillende temperaturen.

In tabel XVI zijn een aantal metingen met kristal PZ 4 opgegeven, die verricht zijn bij een dusdanigen stand van den magneet, dat $H \perp [11\bar{2}]$ (aangegeven met $w_{\min.}$). Ter vergelijking is bij elke

$w_{\min.}$ tevens de bij dezelfde veldsterkte en temperatuur bepaalde $w_{\max.}$ ($H//[11\bar{2}]$) opgegeven.

TABEL XVI.

Maximale en minimale warmteweerstandsverandering voor Bi-éénkristal PZ 4 in transversale magneetvelden.

H gauss	T °K	$w_{\max.}$ watt ⁻¹	$w_{\min.}$ watt ⁻¹	$w_{\max.}/w_{\min.}$	$w_{\max.}/w_{0T}$
433	78.85	224	218	1.03	1.12
	73.93	212	208 ₅	1.02	1.11
	65.58	196	193	1.01 ₅	1.11
3451	78.09	252	249	1.01	1.25
	76.76	247	242	1.02	1.24 ₅
	73.53	235	231	1.02	1.24
	67.50	218	216	1.01	1.22
4319	74.13	238	233	1.02	1.24
	65.79	215	212	1.01	1.21
5318	74.14	240	238	1.01	1.24
	65.70	214	212 ₅	1.00 ₇	1.21

Uit tabel XVI blijkt, dat het verschil tusschen de maximale en de minimale toename van w in een magneetveld steeds gering is. Echter is dit verschil niet zoo gering, dat er niet een zekere regelmaat in de verschijnselen te ontdekken is. In de eerste plaats blijken de verschillen het grootst te zijn bij de laagste veldsterkte (van de orde van 2%); in de tweede plaats blijken bij de laagste temperatuur de verschillen het geringst te zijn. Bij de laagste temperatuur en de hoogste veldsterkte ligt het berekende verschil binnen de grenzen der nauwkeurigheid, zoodat het zelfs onzeker is, of er nog eenig verschil bestaat.

Combinatie van het bovenstaande met de uit de gegevens van tabel XV gemaakte gevolgtrekkingen leidt tot de conclusie, dat het verschil tusschen maximale en minimale warmteweerstandsverandering in een magneetveld des te geringer wordt, naarmate de verzadigingswaarde van den warmteweerstand in het magneetveld meer benaderd wordt.

b. Metingen in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

Ook in dit temperatuurgebied werd bij eenige temperaturen de magnetische warmteweerstandsverandering bepaald voor beide kristallen, echter slechts voor veldsterkten van 0—1200 gauss, omdat reeds bij zeer lage veldsterkte de verzadigingswaarde bleek bereikt te zijn. Bovendien konden bij het gebruik van den magneet zonder ijzer (verg. § 3) beter zeer lage veldsterkten verkregen worden, waarin de verzadigingswaarde nog niet bereikt was. In tabel XVII is een volledige bepaling van een magnetische overgangskromme gegeven voor kristal *PZ 4*.

TABEL XVII.

Toename van den warmteweerstand van Bi-éénkristal *PZ 4*
in transversale magneetvelden.

<i>H</i> gauss	Richting van <i>H</i>	<i>T</i> °K	w_{HT} watt ⁻¹	w_{HT}/w_{0T} <i>T</i> = 20.2°K
0	—	20.22	44.4	1.00
45	// [112]	20.23	45.4	1.02
97	// [112]	20.24	46.4	1.04
187	// [112]	20.25	47.2	1.06
286	// [112]	20.26	47.4	1.06 ₅
423	// [112]	20.26	47.6	1.07
596	// [112]	20.26	47.6	1.07
964	// [112]	20.27	47.4	1.06 ₅
1190	// [112]	20.27	47.7	1.07
1190	⊥ [112]	20.26	47.6	1.07

In fig. 17 is tevens de in tabel XVII gegeven magnetische overgangskromme voor 20.2° K afgebeeld.

Uit tabel XVII en fig. 17 volgt, dat reeds bij 400 gauss de verzadigingswaarde bereikt is; het gedeelte van de overgangskromme beneden 200 gauss verloopt zeer steil, terwijl de metingen bij hogere veldsterkten dan 400 gauss gezamenlijk een nauwkeurige bepaling voor de verzadigingswaarde geven. Voor *PZ 4* bij 20.2° K bedraagt deze dus 1.07 w_{0T} . De vorm dezer kromme sluit volkomen aan bij die der bij de lagere stikstoftemperaturen bepaalde krommen, zooals reeds werd opgemerkt. Een draaiing van den magneet bij

1190 gauss van den stand van maximale naar den stand van minimale weerstandsverandering bleek, binnen de grenzen der nauwkeurigheid, geen invloed meer te hebben op de waarde van w .

In tabel XVIII is voor verschillende temperaturen de verhouding der verzadigingswaarde w_{VT} van den warmte weerstand in een transversaal magneetveld tot de waarde w_{0T} van den warmte weerstand zonder magneetveld opgegeven voor de beide kristallen.

TABEL XVIII.

Verzadigingswaarde van den warmte weerstand van Bi-éénkristallen *PZ 2* en *PZ 4* in transversale magneetvelden.

<i>PZ 2</i>		<i>PZ 4</i>	
T °K	w_{VT}/w_{0T}	T °K	w_{VT}/w_{0T}
20.4	1.04 ₅	21.9	1.07
		21.2	1.06
		20.2	1.07
		19.4	1.06

Uit de gegevens betreffende de verzadigingswaarde voor *PZ 4* volgt, dat, althans in dit interval van 2.5°, geen systematische verandering der verhouding w_{VT}/w_{0T} met de temperatuur valt te constateeren. De verschillen tusschen de waarden vallen binnen de grenzen der nauwkeurigheid.

Voor *PZ 2* is w_{VT}/w_{0T} kleiner dan voor *PZ 4*. Deze verhouding blijkt dus af te nemen bij minder groote zuiverheid, hetgeen in overeenstemming is met het feit, dat voor Bi-III'-1934 *P* slechts 1.01₅ werd gevonden (zie § 1).

De beteekenis van de in deze § vermelde resultaten betreffende den invloed van een transversaal magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen zal in hoofdstuk V nader besproken worden.

HOOFDSTUK V.

Splitsing van het warmtegeleidingsvermogen in electronen- en rooster-warmtegeleidingsvermogen.

§ 1. *Additiviteit van de beide wijzen van warmtegeleiding.*

In de inleiding werd reeds uiteengezet, hoe de waargenomen verschijnselen betreffende de warmtegeleiding van metalen en niet-metalen er toe leiden, aan te nemen, dat in principe in een metallischen geleider twee mogelijkheden van warmtetransport bestaan, met name:

- 1^o warmtegeleiding door de electronen, die eveneens voor de electriciteitsgeleiding aansprakelijk zijn,
- 2^o warmtegeleiding door de voortplanting van roostertrillingen.

De eenvoudigste hypothese op grond hiervan is, dat de beide wijzen van warmtegeleiding onafhankelijk naast elkaar bestaan; dan geldt voor het gemeten warmtegeleidingsvermogen

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g, \dots \dots \dots (1)$$

waarin λ_e het aan de electronen toe te schrijven warmtegeleidingsvermogen, λ_g het aan de voortplanting van roostertrillingen toe te schrijven warmtegeleidingsvermogen is.

De veronderstelling (1) werd het eerst uitgesproken door KÖNIGSBERGER¹⁾ en is nadien door vele onderzoekers gebruikt bij de interpretatie van het warmtegeleidingsvermogen van metalen, vooral bij lagere temperaturen, waar de term λ_g merkbaar wordt door afwijkingen van de wet van WIEDEMAN-FRANZ-LORENZ.

GRÜNEISEN en GOENS²⁾ meenden oorspronkelijk, ter verklaring van de uit hun experimenteele resultaten gevonden wet der „isotherme rechten”, een additieve splitsing van den warmteweerstand (in metallischen warmteweerstand en isolator-warmteweerstand) in plaats van het warmtegeleidingsvermogen te moeten

¹⁾ J. KÖNIGSBERGER, Phys. Zs. 8, 237, 1907.

²⁾ E. GRÜNEISEN en E. GOENS, Zs. f. Phys. 44, 615, 1927.

voorstellen. Later heeft GRÜNEISEN echter, een logischer verklaring gevend van de wet der „isotherme rechten“, deze opvatting ten gunste van bovenstaande prijsgegeven wegens interpretatiemoeilijkheden. Immers een additieve splitsing van den warmteweerstand zou wijzen op twee onafhankelijke belemmeringsoorzaken voor éénzelfde „warmtetransportmiddel“ in plaats van op twee onafhankelijke mogelijkheden van warmtetransport.

Indien echter λ_e en λ_q niet geheel onafhankelijk van elkaar zijn, doch elkaar beïnvloeden, is bovengenoemde eenvoudige aanname (1) niet te handhaven. Daar echter over de grootte van een dergelijke wisselwerking weinig te voorspellen valt, kan ook in dit geval de aanname (1) haar nut hebben als werkhypothese voor een voorloopige interpretatie der resultaten.

Bij de in dit onderzoek gevolgde splitsingsmethode wordt λ_q rechtstreeks bepaald uit metingen, waarbij door een voldoende hoog magneetveld de geleiding door electronen zeer sterk verminderd is, zoodat, ook bij aanname van een aanzienlijke wisselwerking tusschen electronengolven en elastische golven, de aldus bepaalde λ_q als het werkelijke rooster-warmtegeleidingsvermogen beschouwd kan worden. Daarentegen is het mogelijk, dat λ_e , die bepaald wordt als het verschil van het totale warmtegeleidingsvermogen λ en λ_q , tengevolge van een zoodanige wisselwerking, niet geheel gelijk is aan het werkelijke electronen-warmtegeleidingsvermogen.

§ 2. Interpretatie der verkregen resultaten.

a. De vorm der magnetische overgangskrommen.

Indien nu de aanname (1) gecombineerd wordt met de veronderstelling, dat het rooster-warmtegeleidingsvermogen van een Bi-éénkristal niet of ternauwernood beïnvloed wordt door een magneetveld, kunnen de in hoofdstuk IV § 5 vermelde resultaten verklaard worden.

Zijn λ_{eH} en λ_H het electronen-warmtegeleidingsvermogen en het totale gemeten warmtegeleidingsvermogen in een magneetveld H , dan is dus

$$\lambda_H = \lambda_{eH} + \lambda_q \dots \dots \dots (2)$$

In een toenemend magneetveld H neemt λ_{eH} af (volgens de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ evenredig met het electricch

geleidingsvermogen κ) en wordt tenslotte verwaarloosbaar klein vergeleken bij λ_g ; λ_H zal dus geleidelijk afnemen, tot de constante waarde λ_g bereikt is, d.w.z. dat w_{HT} geleidelijk toeneemt en tot een constante waarde nadert.

Dit is inderdaad geheel in overeenstemming met het karakter der gevonden magnetische overgangskrommen. De verzadigingswaarde w_{VT} van den warmteweerstand is de warmteweerstand van het kristal in den toestand, waarin de electronen niet meer in te meten mate deelnemen aan de warmtegeleiding.

b. Bepaling van λ_g en λ_e .

Onder λ_e en λ_g zullen in dit hoofdstuk steeds verstaan worden de specifieke waarden van het electronen- resp. het rooster-warmtegeleidingsvermogen. Uit de gevonden verhouding w_{VT}/w_{0T} en de waarde van

$$\lambda_{sp} = \frac{1}{w_{sp}} = \frac{l}{O} \frac{1}{w_{0T}}$$

kan nu λ_g berekend worden. Immers

$$\lambda_g : \lambda_{sp} = w_{0T} : w_{VT}$$

of

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{sp}}{w_{VT}/w_{0T}} \dots \dots \dots (3)$$

Uit λ_g en λ_{sp} is dan de waarde van het electronen-warmtegeleidingsvermogen λ_e af te leiden:

$$\lambda_e = \lambda_{sp} - \lambda_g \dots \dots \dots (4)$$

In tabel XIX zijn de aldus berekende waarden van λ_g en λ_e opgegeven voor kristal *PZ 4* bij diverse temperaturen. Tevens zijn ter vergelijking opgegeven de waarden voor de kristallen *PZ 2* en *Bi-III'-1934 P*. De waarden van λ_{sp} werden verkregen door interpolatie van de in tabel XIII vermelde waarden. Voor de verhouding w_{VT}/w_{0T} werd in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof genomen de waarde van w_{HT}/w_{0T} , gevonden bij de hoogste veldsterkte, waarbij gemeten werd. Bij 80° K was voor *PZ 4* de verzadigingswaarde nog niet geheel bereikt; extrapolatie van de magnetische overgangskromme geeft echter een waarde voor

w_{VT}/w_{0T} , die binnen de nauwkeurigheidsgrenzen samenvalt met de waarde, gevonden bij de hoogste veldsterkte. Voor *PZ 2*, waarvoor waarschijnlijk bij de hoogste veldsterkte de verzadigingswaarde nog niet geheel bereikt was, was een extrapolatie niet goed mogelijk wegens een te gering aantal metingen bij hogere veldsterkten, zodat de opgegeven waarden misschien iets minder nauwkeurig zijn. In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof werd voor *PZ 4* voor alle temperaturen genomen het gemiddelde der waarden van w_{VT}/w_{0T} , voor de vier verschillende temperaturen gevonden (zie tabel XVIII).

Voor Bi-III'-1934 *P* werd λ_{sp} ontleend aan een meting van Bi-III-1934 *P* bij 20.01° K (zie tabel IV), terwijl voor de verhouding w_{VT}/w_{0T} de bij 18.5° K bepaalde waarde (zie tabel X) genomen werd; dit geschiedde om het resultaat voor dit kristal te kunnen vergelijken met die van de andere, onder aanname, dat w_{VT}/w_{0T} in dit kleine temperatuur-interval niet noemenswaard verandert (in analogie met het voor *PZ 4* gevondene).

TABEL XIX.

Rooster-warmtegeleidingsvermogen en electronen-warmtegeleidingsvermogen.

Kristal	T °K	λ_{sp} watt cm ⁻¹	w_{VT}/w_{0T}	λ_g watt cm ⁻¹	λ_e watt cm ⁻¹
<i>PZ 4</i>	80	0.160	1.26	0.127	0.033
	76	0.168	1.24	0.135	0.033
	72	0.175	1.23 ₅	0.142	0.033
	68	0.183	1.22	0.150	0.033
	21.9	0.646	1.06 ₅	0.608	0.038
	21.2	0.687	1.06 ₅	0.646	0.041
	20.2	0.745	1.06 ₅	0.699	0.046
	19.4	0.769	1.06 ₅	0.722	0.047
<i>PZ 2</i>	80	0.155	1.24	0.125	0.030
	76	0.162	1.25	0.130	0.032
	72	0.171	1.22	0.140	0.031
	68	0.178	1.22	0.146	0.032
	20.4	0.673	1.04 ₅	0.644	0.029
Bi-III'-1934 <i>P</i>	20	0.508	1.01 ₅	0.501	0.007

Voor alle drie de kristallen blijkt in het geheele onderzochte temperatuurgebied het rooster-warmtegeleidingsvermogen veel

grooter te zijn dan het electronen-warmtegeleidingsvermogen. In dit opzicht blijkt een Bi-éénkristal zich dus geheel anders te gedragen dan de meeste metalen, waarvoor het rooster-warmtegeleidingsvermogen slechts een geringe fractie van het totale warmtegeleidingsvermogen is. Weliswaar kon tot nu toe het rooster-warmtegeleidingsvermogen voor deze metalen nog niet rechtstreeks bepaald worden, doch uit de geringheid der afwijkingen van de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ volgt, dat het zeer klein moet zijn, vergeleken bij het totale warmtegeleidingsvermogen. Deze uitzonderingspositie van het Bi is echter in overeenstemming met het feit, dat Bi, met een kleine groep verwante metalen, op velerlei gebieden een afwijkend gedrag vertoont.

c. Eigenschappen van λ_e .

Voor *PZ 4* zoowel als voor *PZ 2* blijkt λ_e in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof constant te zijn binnen de nauwkeurigheidsgrens der metingen, in overeenstemming met het gedrag van λ voor goed geleidende, zuivere metalen: voor deze is het warmtegeleidingsvermogen in dit temperatuurgebied constant en vrijwel gelijk aan dat bij kamertemperatuur¹⁾, terwijl eerst bij lagere temperatuur een vrij sterke toename optreedt. PEIERLS²⁾ heeft dit gedrag theoretisch afgeleid en hiermee tevens voor hooge en voor lage temperatuur de uit een reeds vroeger door GRÜNEISEN³⁾ afgeleide experimenteele formule volgende afhankelijkheid van de temperatuur bevestigd. Het verschil van λ_e voor beide kristallen is gering; voor *PZ 4* is λ_e gemiddeld $0.033 \text{ watt cm}^{-1}$, voor *PZ 2* $0.031 \text{ watt cm}^{-1}$. In dit temperatuurgebied blijkt dus λ_e evenals λ_{sp} slechts weinig van de zuiverheid afhankelijk te zijn.

Anders is het in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof. Terwijl voor *PZ 4* de waarde van λ_e toeneemt bij het afnemen der temperatuur van 68°K tot 20°K , blijft deze voor *PZ 2* nagenoeg constant of neemt misschien iets af. De waarde van λ_e voor Bi-III'-1934 *P* blijkt nog weer veel kleiner te zijn dan die voor *PZ 2*, al moet hierbij wel in aanmerking genomen worden, dat deze waarde

¹⁾ Zie bijv. H. BREMMER, Dissertatie Leiden, 1934.

²⁾ R. PEIERLS, Ann. der Phys. (5) 4, 121, 1930.

³⁾ E. GRÜNEISEN, Zs. f. Phys. 46, 151, 1927.

het resultaat is van een voorloopige, niet zeer nauwkeurige meting. In dit temperatuurgebied blijkt dus λ_e sterk van de zuiverheid afhankelijk te zijn, in veel meerdere mate nog dan λ_{sp} . Binnen het gebied van 22°K — 19°K neemt λ_e voor *PZ 4* nog vrij veel toe. Intusschen mag bij de beschouwing van de waarden van λ_e voor het temperatuurgebied van vloeibare waterstof niet uit het oog verloren worden, dat deze waarden slechts weinig nauwkeurig zijn, omdat zij maximaal slechts 7% uitmaken van een met een nauwkeurigheid van ongeveer 1% bepaalde λ_{sp} , zoodat de nauwkeurigheid van λ_e in dit temperatuurgebied op niet beter dan 10% geschat moet worden.

d. Eigenschappen van λ_g .

Daar λ_g het hoofdbestanddeel van λ_{sp} vormt, geldt voor het gedrag van λ_g in afhankelijkheid van temperatuur en zuiverheid in hoofdzaak het reeds in hoofdstuk IV § 4 opgemerkte: λ_g blijkt voor het zuiverste kristal het grootst te zijn in het geheele onderzochte temperatuurgebied; in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof worden de onderlinge verschillen tengevolge van de zuiverheid grooter. Daar λ_g vergeleken kan worden met het warmtegeleidingsvermogen voor isolatoren, is het van belang, na te gaan, op welke wijze λ_g van de temperatuur afhangt. PEIERLS¹⁾ leidde namelijk theoretisch af, dat voor den warmteweerstand w_1 van een electrischen isolator bij hoogere temperaturen geldt

$$w_1 = aT, \quad \dots \dots \dots (5)$$

welk resultaat reeds vroeger op grond van eenvoudiger overwegingen door DEBIJE²⁾ was gevonden. Langs experimenteelen weg werd door EUCKEN³⁾ voor diverse isolatoren gevonden

$$w_1 = aT + b, \quad \dots \dots \dots (5a)$$

waarin b gewoonlijk zeer klein is; tot 80°K werd hieraan goed voldaan, bij lagere temperaturen (20°K) traden afwijkingen op. DE HAAS en BIERMASZ⁴⁾ onderzochten de warmtegeleiding van

¹⁾ R. PEIERLS, *Ann. der Phys.* (5) 3, 1055, 1929.

²⁾ P. DEBIJE, *Göttinger Wolfskehlvorträge* 1914, p. 46.

³⁾ A. EUCKEN, *Ann. der Phys.* (4) 34, 185, 1911.

⁴⁾ W. J. DE HAAS en TH. BIERMASZ, *Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden* No. 236; *Physica* 2, 673, 1935.

kwarts-éénkristallen tot in het temperatuurgebied van vloeibaar helium en vonden, dat een afwijking van de lineaire betrekking (5a) begon op te treden iets boven 20° K.

In analogie aan het bovenstaande kan dus verwacht worden, dat voor λ_g bij niet te lage temperatuur geldt:

$$\frac{1}{\lambda_g} = aT + b. \quad \dots \quad (6)$$

Om dit te controleren zijn uit de metingen bij 80° en 68° K de constanten a en b berekend voor de kristallen *PZ 4* en *PZ 2*; hieruit kan dan voor de andere temperaturen de te verwachten waarde λ_g (ber.) bepaald worden.

In tabel XX worden de aldus berekende waarden vergeleken met de waargenomen waarden λ_g (obs.).

De berekening der constanten geeft

$$\text{voor } PZ 4 \quad \frac{1}{\lambda_g} = 0.101 T - 0.21,$$

$$\text{voor } PZ 2 \quad \frac{1}{\lambda_g} = 0.096 T + 0.32.$$

TABEL XX.

Afwijkingen van het rooster-warmtegeleidingsvermogen van een lineaire temperatuurwet voor $1/\lambda_g$.

<i>PZ 4</i>				<i>PZ 2</i>			
T	λ_g (obs.)	λ_g (ber.)	λ_g (obs.) - λ_g (ber.)	T	λ_g (obs.)	λ_g (ber.)	λ_g (obs.) - λ_g (ber.)
°K	watt cm ⁻¹	watt cm ⁻¹	watt cm ⁻¹	°K	watt cm ⁻¹	watt cm ⁻¹	watt cm ⁻¹
80	0.127	0.127	0.000	80	0.125	0.125	0.000
76	0.135	0.134	+0.001	76	0.130	0.131	-0.001
72	0.142	0.142	0.000	72	0.140	0.138	-0.002
68	0.150	0.150	0.000	68	0.146	0.146	0.000
21.9	0.608	0.500	+0.108				
21.2	0.646	0.518	+0.128				
20.2	0.699	0.546	+0.153	20.4	0.644	0.438	+0.206
19.4	0.722	0.572	+0.150				

Uit tabel XX blijkt, dat in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof binnen de nauwkeurigheidsgrenzen voor beide kristallen $1/\lambda_g$ een lineaire afhankelijkheid van T vertoont; bij lage temperatuur treden echter aanzienlijke afwijkingen op: λ_g wordt groter dan uit

een lineaire wet zou volgen. Het teeken dezer afwijkingen is tegengesteld aan dat van de door DE HAAS en BIERMASZ voor kwarts gevonden afwijkingen; zij vonden juist een minder groote toename van λ in dit temperatuurgebied dan volgens de lineaire wet. De gegevens voor PZ 4 liggen echter in een te klein temperatuurinterval, om hieruit met eenige zekerheid te kunnen vaststellen, aan welke temperatuurwet voldaan wordt bij lage temperaturen. Wel is het vrij zeker, dat naar nog lagere temperatuur de grootere toename van λ_g niet zal aanhouden. Immers uit de metingen van Bi-III-1934 P (tabel IV en fig. 8) blijkt, dat beneden 19° K de waarde van λ_{sp} veel vlakker gaat verlopen als functie van T , terwijl in dit temperatuurgebied λ_g slechts weinig van λ_{sp} verschilt. Het verschil tusschen de waarden van λ_g voor 20.2° en 19.4° K wijst ook in deze richting.

e. *De wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ.*

Wanneer voor de onderzochte Bi-éénkristallen de gewone WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante

$$L_0 = \frac{\lambda_{sp}}{\kappa_{sp} T} \dots \dots \dots (7)$$

wordt berekend, waarin λ_{sp} en κ_{sp} het bij éézelfde T behorende specifieke warmtegeleidingsvermogen en electricch geleidingsvermogen voorstellen, verkrijgt men volkomen abnormale (veel te hooge) waarden, die zeer aanzienlijk afwijken van de theoretische waarde $2,44 \cdot 10^{-8}$ watt Ω (SOMMERFELD). Geheel afgezien van de reeds vermelde resultaten betreffende de splitsing van het warmtegeleidingsvermogen, wijst dit alleen reeds op een λ_{sp} , die veel te hoog is vergeleken bij κ_{sp} , of wel op een aanzienlijken invloed van het rooster-warmtegeleidingsvermogen. Voor de meeste metalen zijn daarentegen de afwijkingen van de WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante gering, waaruit volgt, dat hun rooster-warmtegeleidingsvermogen weinig te beteekenen heeft.

Daar de afleiding van de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ berust op de aanname, dat uitsluitend de geleidingselectronen voor de warmtegeleiding aansprakelijk zijn, moet in het geval van een Bi-éénkristal de constante

$$L_e = \frac{\lambda_e}{\kappa_{sp} T} \dots \dots \dots (8)$$

beschouwd worden; van deze zou men kunnen verwachten, dat ze niet of weinig van de temperatuur afhankelijk is. De volgens (7) berekende L_0 heeft geen directe beteekenis.

In tabel XXI zijn voor de drie kristallen voor die temperaturen, waarbij tevens een bepaling van den electricchen weerstand werd verricht (zie tabel XI), de constanten L_e berekend; volledigheidshalve zijn ook de waarden van L_0 opgegeven. De specifieke electricche weerstand R_{sp} is met behulp van de vormfactoren O/l uit den weerstand R berekend; de waarden van R zijn geïnterpoleerd

TABEL XXI.
WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante voor Bi-éénkristallen.

Kristal	T °K	$10^5 R_{sp}$ Ω cm	L_e 10^{-8} watt Ω	L_0 10^{-8} watt Ω
PZ 4	80	3.54	1.46	7.08
	76	3.34	1.45	7.39
	72	3.15	1.44	7.67
	68	2.96	1.44	7.99
	21.9	0.772	1.3	22.8
	21.2	0.738	1.4	23.9
	20.2	0.690	1.6	25.4
	19.4	0.653	1.6	26.2
PZ 2	20.4	0.913	1.3	30.1
Bi-III'-1934 P	20	1.16	0.4	29.4

uit tabel XI (die voor PZ 4 bij 21.9° en 21.2° K moesten geëxtrapoleerd worden en zijn dus iets minder nauwkeurig). De waarden van λ_e en λ_{sp} , voor de berekening der constanten gebruikt, zijn ontleend aan tabel XIX.

In het temperatuurgebied van vloeibare stikstof blijkt L_e onafhankelijk van de temperatuur te zijn. De waarden voor PZ 4 in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof schijnen op het eerste gezicht eenigszins onregelmatig. Echter blijkt uit (8), dat de nauwkeurigheid van L_e bepaald wordt door die van λ_e ; onder c werd uiteengezet, dat deze laatste in dit temperatuurgebied ongeveer 10 % bedraagt. Neemt men dit in aanmerking, dan mag slechts geconcludeerd worden, dat bij 21.9° en 21.2° de waarde van L_e ongeveer even groot is als bij hogere temperaturen, en dat bij

verdere afname van de temperatuur misschien een kleine toename van L_e plaats vindt.

Het nagenoeg constant zijn van L_e in het geheele onderzochte temperatuurgebied is een krachtige bevestiging van de op den vorm der magnetische overgangskrommen voor w (het bereiken van een verzadigingswaarde) gebaseerde aanname, dat de volgens (4) berekende λ_e inderdaad het electronen-warmtegeleidingsvermogen zou zijn. De veronderstelling (1) betreffende de additieve splitsbaarheid van het warmtegeleidingsvermogen wordt hierdoor tevens bevestigd. Het blijkt echter, dat de waarde van de constante L_e veel kleiner is dan de theoretische waarde, die meestal ook experimenteel goed benaderd wordt. Misschien is dit een aanwijzing van den invloed van een wisselwerking tusschen electronen- en rooster-warmtegeleidingsvermogen.

Uit tabel XXI blijkt voorts, dat bij ongeveer 20°K de waarde van de constante L_e voor $PZ\ 2$ iets kleiner is dan voor $PZ\ 4$ en voor $Bi\text{-III}'\text{-}1934\ P$ veel kleiner. Waarschijnlijk neemt dus L_e in dit temperatuurgebied af met afnemende zuiverheid; de waarde van L_e voor $Bi\text{-III}'\text{-}1934\ P$ is echter zeer onnauwkeurig.

Met betrekking tot de waarden van L_0 kan opgemerkt worden, dat deze des te grooter zijn, naarmate het rooster-warmtegeleidingsvermogen een belangrijker aandeel van het totale warmtegeleidingsvermogen uitmaakt.

f. Vergelijking van λ_e en α_{sp} in het magneetveld.

Nu gebleken is, dat λ_e goed voldoet aan de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ, is het van belang na te gaan, of ook in het magneetveld een dergelijk parallelisme tusschen λ_e en α_{sp} blijft bestaan. Hiertoe wordt in tabel XXII voor kristal $PZ\ 4$ een magnetische overgangskromme voor R vergeleken met een magnetische overgangskromme voor w bij dezelfde temperatuur, 76°K . De gegevens voor R_{HT}/R_{0T} zijn ontleend aan de magnetische overgangskromme voor R , bepaald bij 75.63°K (zie fig. 12), die herleid is op 76°K met behulp van kleine correcties voor de verandering van R_{HT}/R_{0T} met T ; eenige waarden werden geïnterpoleerd uit de kromme. De gegevens voor w_{HT}/w_{0T} zijn ontleend aan tabel XV. Met behulp van de waarden van R_{sp} , λ_{sp} en λ_g (zie tabellen XIX en XXI)

kunnen nu de waarden van κ_{sp} en λ_e in het magneetveld berekend worden:

$$(R_{sp})_H = \left(\frac{1}{\kappa_{sp}} \right)_H = \frac{R_{HT}}{R_{0T}} (R_{sp})_{H=0} \dots \dots \dots (9)$$

$$(\lambda_{sp})_H = \frac{(\lambda_{sp})_{H=0}}{w_{HT}/w_{0T}} \dots \dots \dots (10)$$

$$(\lambda_e)_H = (\lambda_{sp})_H - \lambda_g \dots \dots \dots (11)$$

Uit tabel XXII volgt, dat inderdaad in toenemende magneetvelden de verhouding λ_e/κ_{sp} constant blijft. Indien in aanmerking genomen wordt, dat bij toename van het magneetveld de nauwkeurigheid van λ_e snel afneemt, is de hier gevonden overeenstemming met de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ zelfs zeer goed.

TABEL XXII.

Vergelijking van λ_e en κ_{sp} voor Bi-éénkristal PZ 4 bij 76° K
in transversale magneetvelden.
 $\lambda_g = 0.135$ watt cm⁻¹.

<i>H</i> gauss	R_{HT}/R_{0T}	$\frac{10^5}{\kappa_{sp}}$ Ω cm	w_{HT}/w_{0T}	λ_{sp} watt cm ⁻¹	λ_e watt cm ⁻¹	$\frac{10^6 \lambda_e}{\kappa_{sp}}$ watt Ω
0	1.00	3.34	1.00	0.168	0.033	1.1 ₀
217	1.24 ¹⁾	4.14	1.04 ₅	0.161	0.026	1.0 ₇
433	1.65	5.51	1.10	0.153	0.018	0.9 ₉
864	3.09 ¹⁾	10.3	1.17	0.144	0.009	0.9 ₃
1302	5.67	18.9	1.20	0.140	0.005	0.9 ₅
1945	11.4 ¹⁾	38.0	1.22	0.138	0.003	1.1
2701	20.2 ¹⁾	67.4	1.23	0.137	0.002	1.3
3451	30.4	101.5	1.24	0.135	—	—

¹⁾ Geïnterpoleerd.

Dit resultaat bevestigt opnieuw de reeds onder e bevestigde aanname, dat λ_e inderdaad het electronen-warmtegeleidingsvermogen voorstelt en dat additieve splitsing van het warmtegeleidingsvermogen geoorloofd is.

g. Onafhankelijkheid van λ_g van het magneetveld.

Uit de metingen bij lagere temperaturen in het gebied van vloeï-

bare stikstof en vooral ook uit de metingen in het temperatuur-gebied van vloeibare waterstof blijkt, dat de gevonden verzadigingswaarden inderdaad reëel zijn, en dat niet, nadat de snelle toename van w tot staan is gekomen, bij hogere veldsterkte toch nog een kleine toename (of afname) van w optreedt. Hieruit volgt, dat de uit de verzadigingswaarden van w_{HT}/w_{0T} bepaalde λ_g inderdaad onafhankelijk is van het magneetveld, zooals onder *a* werd verondersteld.

Hiermee is in overeenstemming, dat gevonden werd, dat de invloed van een draaiing van het magneetveld op w des te geringer wordt, naarmate de verzadigingswaarde meer benaderd wordt. Immers, is deze bereikt, dan is alleen het rooster-warmtegeleidingsvermogen overgebleven; als dit inderdaad niet afhankelijk is van het magneetveld, zal een draaiing hiervan evenmin van invloed zijn.

Daar κ_{sp} verandert tengevolge van een draaiing van het magneetveld, zal dit volgens de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ voor λ_e eveneens het geval zijn. Naarmate dus λ_e een grooter aandeel heeft in het totale warmtegeleidingsvermogen λ_{sp} , zal de invloed van een draaiing van het magneetveld een grooteren procentueelen invloed hebben op λ_{sp} . Dit verklaart, waarom bij lage veldsterkte de grootste procentueele draaiingsinvloed wordt gevonden.

Men zou kunnen veronderstellen, dat bij lage veldsterkte, waarbij λ_g nog niet rechtstreeks kan worden gemeten, λ_g wèl eenigszins van het magneetveld afhankelijk is. Dit kan echter niet juist zijn wegens het onder *f* gevonden resultaat, waaruit blijkt, dat de afhankelijkheid van λ_{sp} van het magneetveld geheel aan λ_e moet worden toegeschreven.

h. Het elkaar kruisen van de magnetische overgangskrommen.

Tenslotte kan met behulp van het hierboven afgeleide het elkaar kruisen der magnetische overgangskrommen voor w_{HT}/w_{0T} bij lagere temperaturen (zie fig. 17) verklaard worden. Met afnemende temperatuur wordt het aandeel van λ_e in λ_{sp} steeds kleiner, dus ook de verzadigingswaarde w_{VT}/w_{0T} wordt lager. Daarentegen neemt bij afnemende temperatuur κ_{sp} en dus, volgens de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ, ook λ_e steeds sneller af met toenemend magneetveld; hierdoor neemt de steilheid van het eerste stuk der

magnetische overgangskrommen voor w_{HT}/w_{0T} toe, naarmate de temperatuur afneemt.

§ 3. *Resultaten van andere onderzoekers.*

KAYE en HIGGINS¹⁾ bepaalden den invloed van een transversaal magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen bij 27° C. Zij onderzochten zoowel het geval van den warmtestroom // de trigonale as (*P*-kristal) als dat van den warmtestroom \perp de trigonale as (*S*-kristal) en deden metingen bij diverse veldsterkten tot maximaal 11000 gauss. Hun magnetische overgangskrommen toonen nog geen neiging tot verzadiging bij de maximale veldsterkte, hetgeen in overeenstemming is met den veel geringeren invloed van een magneetveld op het electricch geleidingsvermogen bij kamertemperatuur. Het is dus niet mogelijk, uit deze metingen gegevens af te leiden omtrent de verhouding van λ_e en λ_g . Indien tegelijkertijd ook de verandering van den electricchen weerstand gemeten was, zou het mogelijk zijn geweest, een schatting van deze verhouding te maken op grond van de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ. Bij 11000 gauss werd gevonden voor de verandering van het warmtegeleidingsvermogen:

P-kristal —16.0 %,

S-kristal varieerend tusschen —4.9 en —7.3 %.

De stand van de binaire assen ten opzichte van magneetveld en warmtestroom wordt niet opgegeven, zoodat een vergelijking met metingen van anderen²⁾ over den invloed van een magneetveld op den electricchen weerstand bij deze temperatuur niet mogelijk is.

Ook BANTA³⁾ onderzocht den invloed van een transversaal magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen bij kamertemperatuur. Hij vond bij 8000 gauss voor de verandering van het warmtegeleidingsvermogen:

P-kristal —15 %,

S-kristal —19 % ($H \perp$ trigonale as).

Voor een *P*-kristal is dus de overeenstemming met de bovenver-

¹⁾ G. W. C. KAYE en W. F. HIGGINS, *Phil. Mag.* (7) 8, 1056, 1929.

²⁾ O. STIERSTADT, *Zs. f. Phys.* 80, 636, 1933; 85, 310, 1933; 85, 697, 1933; 87, 687, 1934; 93, 676, 1935; 95, 355, 1935.

³⁾ H. E. BANTA, *Phys. Rev.* (2) 41, 239, 1932.

melde metingen van KAYE en HIGGINS vrij goed; voor een *S*-kristal daarentegen zeer slecht.

KNAPP¹⁾ onderzocht den invloed van een transversaal magneetveld op het warmtegeleidingsvermogen van polykristallijn Bi. Hij vond bij 154° K een afname van 24.0 % bij 11000 gauss, bij 113° K een afname van 28.9 %. Het is echter niet mogelijk, deze resultaten te vergelijken met die voor Bi-éénkristallen, omdat te verwachten is, dat voor polykristallijn Bi λ_g vrij veel geringer zal zijn dan voor een éénkristal (zie § 4).

Het onderzoek van KNAPP werd voortgezet door RODINE²⁾ voor Bi-éénkristallen. Hij deed een groot aantal metingen in het temperatuurgebied van 100—230° K, zoowel met een *P*-kristal als met een *S*₂-kristal. Tegen de gevolgde meetmethode bestaat het bezwaar, dat bij lage temperatuur met zeer kleine temperatuurverschillen, bij hoge temperatuur daarentegen met zeer groote temperatuurverschillen gemeten moet worden; hierdoor wordt bij lage temperatuur het resultaat zeer onnauwkeurig, terwijl bij hoge temperatuur de afhankelijkheid van λ_{sp} van *T* slecht bepaald kan worden. Daar dit onderzoek niet werd ondernomen met het doel, λ_{sp} te splitsen in λ_e en λ_g , werd steeds bij dezelfde veldsterkte (7800 gauss) gemeten. De resultaten verschaffen dus geen gegevens over de nadering van *w* tot een verzadigingswaarde. De verhouding $\Delta\lambda/\lambda$ blijkt bij constante veldsterkte toe te nemen met afnemende temperatuur en wel sneller bij de laagste temperaturen. Dit schijnt in strijd te zijn met de in hoofdstuk IV § 5 vermelde resultaten (fig. 17), doch deze toename kan verklaard worden, doordat de magnetische overgangskrommen voor *w* steeds minder steil gaan verlopen in den aanvang, naarmate de temperatuur hooger wordt, zoodat een constante veldsterkte steeds verder verwijderd ligt van de veldsterkte, waarbij de verzadigingswaarde bereikt wordt (er zal dus voor een constante veldsterkte een temperatuur zijn, waarbij de procentueele verandering van λ maximaal wordt; hieruit zou volgen, dat de magnetische overgangskrommen elkaar ook boven 80° K blijven kruisen, en wel bij steeds hogere veldsterkte). Dat bij lage temperatuur $\Delta\lambda/\lambda$ sneller zou gaan toenemen, is echter moeilijk te verklaren in verband

¹⁾ E. J. KNAPP, Phys. Rev. (2) 39, 550, 1932.

²⁾ M. T. RODINE, Phys. Rev. (2) 46, 910, 1934.

met de genoemde resultaten. Wellicht is dit te wijten aan de geringe nauwkeurigheid der metingen van RODINE bij de laagste temperaturen.

Wat de numerieke resultaten van RODINE betreft, ook hij vindt voor het S_2 -kristal een aanmerkelijk hogere λ_{sp} dan voor het P -kristal in het geheele onderzochte temperatuurgebied (verg. hoofdstuk III § 7). De maximale procentuele afname van λ voor 7800 gauss (bij draaiing van den magneet werden meetbare verschillen gevonden) varieert voor het P -kristal van -28% bij 213°K tot -31.5% bij 103°K ; beide getallen liggen hoger dan de overeenkomstige getallen voor de verzadigingswaarde voor $PZ\ 4$ en $PZ\ 2$ bij 80°K . Dit wijst er dus op, dat met toenemende temperatuur de verhouding λ_e/λ_g steeds grooter zal worden. De maximale procentuele afname voor het S_2 -kristal is lager dan voor het P -kristal, doch neemt sneller toe met afnemende temperatuur.

REDDEMANN¹⁾ trachtte voor het eerst door het onderzoek van warmtegeleidingsvermogen en electricch geleidingsvermogen van een Bi-éénkristal in een magneetveld te komen tot splitsing van λ_{sp} in λ_e en λ_g . Hij beschikte hiertoe over een (niet zeer zuiver) éénkristal, welks trigonale as een hoek van 80° met de lengteas maakte, dus dat het meest op een S -kristal geleek (de waarde van λ_{sp} bij 80°K ligt voor dit kristal tusschen de in hoofdstuk III voor P - en S -kristallen opgegeven waarden; zie tabel XXIII). In plaats van te trachten de splitsing experimenteel uit te voeren door de magnetische overgangskromme (met verzadigingswaarde) te bepalen, verrichtte hij slechts bij één veldsterkte een meting; hij vond bij 89°K voor 5900 gauss $\lambda/\lambda_H = 1.21$, bij 80°K voor dezelfde veldsterkte $\lambda/\lambda_H = 1.20$. Door tevens het electricch geleidingsvermogen te bepalen kon hij volgens (7) de gewone WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante L_0 berekenen; verder nam hij aan, dat voor

$$L_e = \frac{\lambda_e}{\kappa_{sp} T} \dots \dots \dots (8)$$

de theoretische waarde $2,44 \cdot 10^{-8}$ watt Ω geldt. Dan is

$$L_0 = \frac{\lambda_{sp}}{\kappa_{sp} T} = \frac{\lambda_e + \lambda_g}{\kappa_{sp} T} = L_e + \frac{\lambda_g}{\kappa_{sp} T} \dots \dots (12)$$

¹⁾ H. REDDEMANN, Ann. der Phys. (5) 20, 441, 1934.

waaruit λ_g te berekenen is. In een magneetveld H is nu

$$(\lambda_{sp})_H = (\lambda_e)_H + \lambda_g$$

of, volgens (8),

$$(\lambda_{sp})_H = L_e (\nu_{sp})_H T + \lambda_g. \quad (13)$$

Wordt in (13) de uit (12) berekende λ_g ingevuld, dan kan hieruit $(\lambda_{sp})_H$ berekend worden; deze waarde wordt dan vergeleken met de rechtstreeks in het magneetveld H gemeten waarde.

De aldus vergeleken waarden vertoonen inderdaad niet al te groote verschillen, doch toch te groot in verband met de meetnauwkeurigheid. Dit vindt zijn oorzaak in de onjuiste aanname, dat $L_e = 2,44 \cdot 10^{-8}$ watt Ω zou zijn. In § 2 onder e werd voor L_e gevonden $1,45 \cdot 10^{-8}$ watt Ω voor een P -kristal en metingen van GRÜNEISEN en GIELESSEN (zie beneden) hebben ook voor S -kristallen een waarde $(1,85 \cdot 10^{-8}$ watt $\Omega)$ opgeleverd, die aanzienlijk beneden de theoretische waarde ligt. Een splitsing op grond van de theoretische waarde van L_e , zooals REDDEMANN uitvoert, is dus ongeoorloofd.

Echter is het wel op een andere wijze mogelijk, voor REDDEMANN's metingen λ_e en λ_g te berekenen. Immers REDDEMANN vond, dat bij 5900 gauss $\nu_H/\nu = 0.1$ (hij neemt voor beide temperaturen dezelfde verhouding); volgens de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ is bij deze veldsterkte dus tevens $(\lambda_e)_H/\lambda_e = 0.1$. Hieruit volgt

$$\begin{cases} (\lambda_{sp})_H = \lambda_g + 0.1 \lambda_e \\ \lambda_{sp} = \lambda_g + \lambda_e \end{cases}$$

of

$$\lambda_{sp} - (\lambda_{sp})_H = 0.9 \lambda_e.$$

Tabel XXIII geeft het resultaat van deze berekening; tevens is volgens (8) de waarde van L_e berekend.

TABEL XXIII.
Berekening van λ_e , λ_g en L_e uit de metingen van REDDEMANN.

T °K	λ_{sp} watt cm ⁻¹	$(\lambda_{sp})_H$ watt cm ⁻¹	λ_e watt cm ⁻¹	λ_g watt cm ⁻¹	$10^5 R_{sp}$ Ω cm	L_e 10^{-8} watt Ω
90	0.172	0.143	0.032	0.140	4.95	1.76
80	0.186	0.155	0.034	0.152	4.72	2.01

Deze wijze van berekening wordt gemotiveerd door het in § 2 onder *f* gevondene. Het resultaat verschilt vrij veel van het door REDDEMANN gevondene. De waarde van λ_e blijkt van dezelfde orde van grootte te zijn als de voor de kristallen *PZ 2* en *PZ 4* gevondene (zie echter ook beneden). De beide waarden van L_e verschillen onderling vrij veel, wat waarschijnlijk aan de nauwkeurigheid der metingen te wijten zal zijn (verg. tabel XXI), maar zijn van dezelfde orde van grootte als de door GRÜNEISEN en GIELESSEN voor *S*-kristallen gevondene.

Om bovengenoemde reden is ook de berekening van λ_e en λ_g voor metingen van GIEBE¹⁾ en GEHLHOFF en NEUMEIER²⁾ met polykristallijn Bi, die REDDEMANN geeft, onjuist.

GRÜNEISEN en GIELESSEN³⁾ hebben het onderzoek van REDDEMANN op uitgebreide schaal voortgezet met behulp van vier Bi-éénkristallen, voor welke de hoek φ tusschen trigonale as en lengte-as van het kristal hieronder opgegeven is:

Bi 66	$\varphi = 2^\circ$
Bi 13	$\varphi = 16^\circ$
Bi 51	$\varphi = 86^\circ$
Bi 72	$\varphi = 85.5^\circ$

Het kristal Bi 66 is dus een *P*-kristal; de kristallen Bi 51 en Bi 72 kunnen met goede benadering als *S*-kristallen beschouwd worden. Het kristal Bi 13 is een tusschenvorm tusschen beide soorten kristallen; bij zulk een kristal zijn de verschijnselen gecompliceerder en dus minder duidelijk. Blijkens de waarden van $R_T/R_{0^\circ\text{C}}$ zijn deze kristallen minder zuiver dan *PZ 4*.

De metingen werden verricht bij twee temperaturen, ongeveer 90°K en ongeveer 78°K . De waarden van λ_{sp} (0.129 watt cm^{-1} bij 90.2°K en 0.147 watt cm^{-1} bij 77.7°K) voor Bi 66 liggen lager dan die voor *PZ 4* en *PZ 2* (tabel XIII), hetgeen in overeenstemming is met het minder zuiver zijn van Bi 66. Voor Bi 51 en Bi 72 liggen de waarden van λ_{sp} (voor Bi 51: 0.204 watt cm^{-1} bij 78.4°K en 0.185 watt cm^{-1} bij 89.6°K ; voor Bi 72: 0.175 watt cm^{-1} bij

¹⁾ E. GIEBE, Verh. D. phys. Ges. 5, 60, 1903.

²⁾ G. GEHLHOFF en F. NEUMEIER, Verh. D. phys. Ges. 15, 876, 1069, 1913.

³⁾ E. GRÜNEISEN en J. GIELESSEN, Ann. der Phys. (5) 26, 449, 1936.
Ann. der Phys. 28, 225, 1937.

Op grond hiervan moet

$$\lambda_{sp} = \lambda_e + \lambda_g = L_e \kappa_{sp} T + \lambda_g \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

een lineaire functie van $\kappa_{sp} T$ zijn bij constante T (is T niet constant, dan varieert λ_g). Wanneer zij echter λ_{sp} als functie van $\kappa_{sp} T$ uitzetten, verkrijgen zij geen behoorlijke rechte, doch verschillende, min of meer gekromde, lijnen voor verschillende standen van den magneet. Daar in § 2, e en f, gevonden werd, dat, althans voor een P -kristal, zeer goed aan de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ voldaan wordt, lijkt het waarschijnlijk, dat dit toegeschreven moet worden aan minder groote nauwkeurigheid der metingen (zie boven). Door voor elke veldsterkte de gemiddelde waarden van λ_{sp} en $\kappa_{sp} T$ voor alle magneetstanden te nemen, worden echter beter op een rechte liggende punten verkregen. Extrapolatie dezer rechte naar $\kappa = 0$ geeft volgens (14) de waarde van λ_g en dus ook van λ_e ; de helling der rechte geeft volgens (8) de WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante L_e .

De in § 2 gevolgde wijze van interpretatie der metingen heeft boven de hiergenoemde het voordeel, dat de splitsing van λ_{sp} onafhankelijk van de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ wordt uitgevoerd; aan de hand van het resultaat der splitsing wordt dan de geldigheid dezer wet bewezen.

GRÜNEISEN en GIELESSEN noemen het resultaat van de door hen op bovengenoemde wijze verkregen splitsing van λ_{sp} in λ_e en λ_g niet bevredigend in verband met de genoemde moeilijkheden. Niettemin is er goede overeenstemming tusschen hun resultaten voor Bi 66 en de in § 2 b afgeleide waarden voor $PZ 4$ en $PZ 2$, voor zoover het λ_e betreft, die voor Bi 66 tusschen 92° en 79° K gemiddeld 0.032 watt cm^{-1} blijkt te bedragen. Ook de waarde van de WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante L_e , die voor Bi 66 gemiddeld $1.46 \cdot 10^{-8}$ watt Ω bedraagt, stemt goed met de in § 2 e voor $PZ 4$ gevonden waarde $1.45 \cdot 10^{-8}$ watt Ω overeen. Daarentegen is λ_g voor Bi 66 lager dan voor $PZ 4$ en $PZ 2$; de verschillen zijn ongeveer gelijk aan die van λ_{sp} ; blijkbaar is in dit temperatuurgebied de invloed van de zuiverheid op λ_g grooter dan die op λ_e (verg. § 2 c en d). Voor de beide S -kristallen Bi 51 en Bi 72 is zoowel λ_e als λ_g grooter dan voor Bi 66 (λ_e is hier gemiddeld 0.038 watt cm^{-1}). Ook de waarde van L_e is grooter voor de S -

kristallen (ongeveer $1,85 \cdot 10^{-8}$ watt Ω). Het kristal Bi 13 geeft tusschenliggende waarden.

Naast de genoemde overeenstemming wijst ook het niet afhankelijk zijn van L_e van de temperatuur er op, dat de door GRÜNEISEN en GIELESSEN gevonden splitsing vrij juist moet zijn.

Uit de mate van afname van het elektrisch geleidingsvermogen in het magnetisch veld voor Bi 66 volgt, dat w_{HT} bij de hoogste veldsterkte verder van de verzadigingswaarde verwijderd is, dan bij PZ 4 het geval was. Hieruit kan verklaard worden, dat GRÜNEISEN en GIELESSEN tot de hoogste veldsterkte toe nog een meetbaren invloed van een draaiing van den magneet vonden. Was hun hoogste veldsterkte hoger geweest, dan zou dit waarschijnlijk niet meer het geval geweest zijn.

§ 4. Splitsing door variatie van de korrelgrootte.

EUCKEN en NEUMANN¹⁾ hebben getracht, tot een splitsing van het warmtegeleidingsvermogen in electronen- en rooster-warmtegeleidingsvermogen te komen door van eenzelfde materiaal meerdere specimina van verschillende korrelgrootte te onderzoeken.

Zij veronderstellen, dat bij de warmtegeleiding door voortplanting van roostertrillingen op de grensvlakken tusschen kristallieten temperatuursprongen ΔT_s optreden, en dat deze temperatuursprongen evenredig zijn met het continue temperatuurverval per cm, ΔT_0 , dus

$$\Delta T_s = B \Delta T_0 \dots \dots \dots (15)$$

Dit wil zeggen, dat aan het grensvlak een „overgangsweerstand” bestaat. Komen per cm n grensvlakken voor, dan geldt voor het rooster-warmtegeleidingsvermogen

$$\lambda_g = \frac{Q}{n \Delta T_s + \Delta T_0} = \frac{Q}{\Delta T_0} \frac{1}{nB + 1} = \frac{(\lambda_g)_0}{nB + 1} \dots \dots (16)$$

wanneer $(\lambda_g)_0$ het warmtegeleidingsvermogen voor een éénkristal (zonder discontinuïteitsvlakken) en Q de warmtestroom per cm^2 van de doorsnede is. Deze aanname is gebaseerd op het feit, dat voor een elektrischen isolator λ sterk afneemt bij overgang van een

¹⁾ A. EUCKEN en O. NEUMANN, Zs. f. phys. Chem. 111, 431. 1924.

éénkristal op een fijnkristallijn aggregaat. Daar n^2 ongeveer gelijk is aan het aantal kristalliet-doorsneden per cm^2 , definiëeren EUCKEN en NEUMANN $1/n^2$ als de „korrelgrootte“.

Voor de goedgeleidende metalen, waarbij het rooster-warmtegeleidingsvermogen slechts een zeer ondergeschikte rol speelt naast het elektronen-warmtegeleidingsvermogen, bestaat bovengenoemde afhankelijkheid van de korrelgrootte niet of ternauwernood; daarom veronderstellen EUCKEN en NEUMANN, dat λ_e onafhankelijk is van de grootte der kristallieten.

Voor een geleider, waarbij λ_e en λ_g naast elkaar voorkomen, zal dan de volgende afhankelijkheid van de korrelgrootte gelden

$$\lambda_{sp} = \lambda_e + \frac{(\lambda_g)_0}{nB + 1} \cdot \dots \dots \dots (17)$$

Deze betrekking is volgens EUCKEN en NEUMANN niet meer geldig, wanneer de korrelgrootte te groot wordt.

Met behulp van (17) kan men komen tot een splitsing, door metingen te doen van λ_{sp} voor verschillende waarden van n bij dezelfde T . In principe kan men hiertoe volstaan met 3 waarden van n , daar dan de onbekenden λ_e , $(\lambda_g)_0$ en B op te lossen zijn, doch wellicht is het beter een dusdanig aantal metingen te doen, dat men een extrapolatie naar $n = \infty$ kan uitvoeren, die een rechtstreeksche waarde van λ_e oplevert.

Het is echter zeer moeilijk, een homogeen aggregaat met nage-noege constante korrelgrootte te maken. EUCKEN en NEUMANN zijn dan ook slechts gedeeltelijk geslaagd in de verwezenlijking van deze splitsingsmogelijkheid. Zij vonden voor Bi resp. voor $1/n^2 = 0.25 \text{ cm}^2$ en $1/n^2 = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

bij 273°K $\lambda_{sp} = 0.113 \text{ watt cm}^{-1}$ en $\lambda_{sp} = 0.0683 \text{ watt cm}^{-1}$,

bij 90°K $\lambda_{sp} = 0.266 \text{ watt cm}^{-1}$ en $\lambda_{sp} = 0.0976 \text{ watt cm}^{-1}$.

Deze gegevens zijn onvoldoende, om de splitsing uit te voeren; EUCKEN en NEUMANN geven echter toch een schatting van λ_e van $0.056 \text{ watt cm}^{-1}$ bij 273°K en van 0.060 à $0.075 \text{ watt cm}^{-1}$ bij 90°K . Uit de in § 2 en § 3 van dit hoofdstuk vermelde resultaten blijkt, dat deze schatting voor λ_e veel te hoog is.

§ 5. Splitsing door verschillende afhankelijkheid van de temperatuur.

Bij hogere temperaturen is voor de meeste goedgeleidende

metalen λ_{sp} nagenoeg onafhankelijk van T , terwijl voor elektrische isolatoren ongeveer geldt $\lambda_{sp} = \frac{A}{T}$, waarin A een constante is. Daarom stelde MEISSNER voor, aan te nemen, dat voor λ_g geldt

$$\lambda_g = \frac{A}{T}, \dots \dots \dots (18)$$

en dat λ_e onafhankelijk is van T , bij niet te lage T . Dan zou gelden ¹⁾ voor een geleider, waarbij λ_e en λ_g naast elkaar voorkomen

$$\lambda_{sp} = \lambda_e + \frac{A}{T}, \dots \dots \dots (19)$$

Door metingen van λ_{sp} te verrichten bij twee temperaturen is λ_e uit (19) te bepalen. Echter bestaan tegen deze aanname diverse bezwaren. In de eerste plaats blijkt voor elektrische isolatoren beter voldaan te worden aan de betrekking $1/\lambda_{sp} = aT + b$ (verg. § 2d). Verder is het allerminst zeker, dat λ_e onafhankelijk is van T ; in elk geval is het geldigheidsgebied van (19) zeer beperkt, daar bij lagere temperatuur voor goedgeleidende metalen λ_{sp} wel van T afhankelijk wordt.

EUCKEN en NEUMANN vinden op grond van (19) uit hun in § 4 vermelde metingen voor grofkristallijn Bi $\lambda_e = 0.038$ watt cm^{-1} ; deze waarde is in betere overeenstemming met de in § 2 en § 3 afgeleide waarden van λ_e dan de in § 4 opgegeven schatting. Het zou echter onjuist zijn, deze vrij goede overeenstemming te beschouwen als een bewijs voor de geldigheid van (19).

§ 6. De wet van de „isotherme rechten”.

Door GRÜNEISEN en GOENS ²⁾ werd op grond van een uitgebreid experimenteel materiaal de wet der „isotherme rechten” afgeleid. Deze houdt in, dat, wanneer van een metaal diverse specimina van verschillende zuiverheid onderzocht worden, bij constante temperatuur de toename van den warmteweerstand Δw evenredig is met de toename van den elektrischen weerstand ΔR . De verhoudings-

¹⁾ Zie A. EUCKEN en K. DITTRICH, Zs. f. phys. Chem. 125, 211, 1926.

²⁾ E. GRÜNEISEN en E. GOENS, Zs. f. Phys. 44, 615, 1927.

factor is ongeveer evenredig met $1/T$, zoodat deze wet aldus geformuleerd kan worden

$$\Delta w = \frac{1}{Z} \frac{\Delta R}{T} \dots \dots \dots (20)$$

waarin Z nagenoeg onafhankelijk is van de temperatuur, het onderzochte metaal en den aard van de verontreiniging. Z blijkt gewoonlijk ongeveer gelijk te zijn aan de theoretische waarde van de WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-constante, $2,44 \cdot 10^{-8}$ watt Ω , zelfs nog bij 21°K .

GRÜNEISEN en REDDEMANN¹⁾ hebben nagegaan, in hoeverre het mogelijk is, uit afwijkingen van (20) conclusies te maken over het aandeel van het rooster-warmtegeleidingsvermogen in het totale warmtegeleidingsvermogen. Over het gedrag van Z beneden 20°K is nog weinig bekend, doch boven 20°K treden tweeërlei afwijkingen van (20) op:

1^o bij grootere verontreinigingen wordt dikwijls de toename van w geringer dan uit (20) zou volgen, d.w.z. Z wordt grooter; dit treedt op bij des te geringere verontreinigingen, naarmate T lager is.

2^o bij sommige metalen ligt Z (bij hoogere T) niet onaanzienlijk boven $2,44 \cdot 10^{-8}$ watt Ω .

GRÜNEISEN en REDDEMANN willen nu deze afwijkingen verklaren door aan te nemen, dat (20) voor λ_e exact geldt en dat de afwijkingen te wijten zijn aan λ_g . Verder nemen zij aan, dat λ additief gesplitst kan worden, dus

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g$$

of

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_e} + \frac{1}{w_g} \dots \dots \dots (21)$$

Noemt men $\lambda_g / \lambda_e = w_e / w_g = k$, dan volgt uit (21)

$$w = \frac{w_e}{1+k} \dots \dots \dots (22)$$

Uit (22) volgt, dat, wanneer λ_g van belang is naast λ_e , dus wanneer k niet zeer klein is, $\Delta w < \Delta w_e$ zal zijn. Daar Δw_e aan (20) voldoet, zal dus in dit geval Δw kleiner zijn, dan uit (20) volgt.

¹⁾ E. GRÜNEISEN en H. REDDEMANN, Ann. der Phys. (5) 20, 843, 1934.

De aanname van GRÜNEISEN en REDDEMANN komt dus hierop neer, dat bij toenemende verontreiniging (geval 1⁰) λ_q steeds meer op den voorgrond treedt vergeleken bij λ_e , of wel dat het rooster-warmtegeleidingsvermogen minder beïnvloed wordt door storingen dan het electronen-warmtegeleidingsvermogen. Dit is inderdaad in overeenstemming met het in § 2 c voor Bi-éénkristallen bij lage temperatuur gevondene. Indien wel aan (20) wordt voldaan, doch met een te hooge waarde van Z (geval 2⁰), zou dit beteekenen, dat naast λ_e een niet te verwaarloozen λ_q bestaat, ook reeds voor het zuivere metaal, en dat k constant blijft. Indien vrijwel exact aan (20) wordt voldaan, is dus steeds $\lambda_q \ll \lambda_e$.

Er schijnt een zekere willekeur gelegen te zijn in de aanname van GRÜNEISEN en REDDEMANN, dat juist de wet der „isotherme rechten” exact geldig zou zijn voor λ_e en niet bijvoorbeeld de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ¹⁾. GRÜNEISEN en REDDEMANN motiveeren dit echter aldus: in een groot aantal gevallen, waarin de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ niet meer geldig bleek te zijn, werd nog wel aan de wet der „isotherme rechten” voldaan, met de juiste waarde van de constante Z . Dit laatste is slechts te verklaren, wanneer de invloed der rooster-warmtegeleiding verwaarloosbaar klein is. Voor de electronen-warmtegeleiding komen dus toestanden voor, waarin de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ niet meer²⁾, de wet der „isotherme rechten” daarentegen nog wel geldig is. Voor de electronen-geleiding zou dus de wet der „isotherme rechten” van meer universeele beteekenis zijn dan de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ.

In principe zou het mogelijk zijn, in geval van één der bovengenoemde afwijkingen van de wet der „isotherme rechten”, op grond van de aanname van GRÜNEISEN en REDDEMANN tot een quantitative splitsing van λ_{sp} in λ_e en λ_q over te gaan. GRÜNEISEN en REDDEMANN achten dit echter voorloopig niet raadzaam, omdat bij lage temperatuur en kleine roosterstoringen wellicht bezwaar bestaat tegen de ongestoorde additiviteit van λ_e en λ_q . Inderdaad schijnen hun meetresultaten er op te wijzen, dat bij lage temperatuur bij

¹⁾ Zie bijv. C. H. CARTWRIGHT, Ann. der Phys. (5) 18, 656, 1933.

²⁾ Verg. het resultaat van § 2 e en \bar{f} , waar voor λ_e de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ wel kwalitatief, doch met een te kleine waarde voor L_e blijkt te gelden.

kleine verontreinigingen de invloed van λ_g verwaarloosbaar klein is, vergeleken bij die van λ_e ; eerst wanneer λ_e kleiner is geworden, blijkt λ_g naast λ_e op den voorgrond te treden. Dit gedrag is geheel afwijkend van hetgeen gevonden is bij Bi-éénkristallen, waar λ_g , onafhankelijk van λ_e , constant blijft in toenemend magneetveld (zie § 2f); in dit geval is echter steeds λ_g veel grooter dan λ_e .

§ 7. Conclusies.

Van de diverse in dit hoofdstuk besproken splitsingsmethoden heeft tot nu toe slechts de meting van het warmtegeleidingsvermogen van Bi-éénkristallen in magneetvelden bij lage temperatuur een direct resultaat opgeleverd. Het toepassingsgebied van deze methode is echter beperkt; alleen de metalen, waarvoor een magneetveld een zeer groote toename van den electricchen weerstand teweegbrengt, komen ervoor in aanmerking.

Wellicht zal het echter mogelijk zijn, ook in geval van een minder groote toename van den electricchen weerstand in het magneetveld, door gelijktijdige bepaling van warmtegeleidingsvermogen en electricch geleidingsvermogen zoowel in een magneetveld als zonder magneetveld de verhouding λ_e/λ_g te bepalen; daartoe moet evenwel geldigheid van de wet van WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ (met willekeurige constante) in het magneetveld aangenomen worden, hetgeen in § 2f voor Bi-éénkristallen inderdaad het geval bleek te zijn.

Van de overige methoden is die van de variatie van de korrelgrootte de meest directe, doch de toepassing hiervan stuit op experimenteële moeilijkheden.

De beide andere methoden hebben het bezwaar, te berusten op min of meer onzekere aannamen. Dit geldt vooral voor de op het verschillend gedrag van λ_e en λ_g in afhankelijkheid van T berustende splitsingsmethode, die hoogstens bij hoogere temperatuur toe te passen is. De door GRÜNEISEN en REDDEMANN voorgestelde splitsingsmethode is wellicht de meest algemeene, mits de aannamen, waarop zij berust, door verdere gegevens bevestigd zullen worden.

SUMMARY.

A very considerable increase in the electrical resistance of a bismuth single-crystal in a magnetic field at low temperature has been found by SCHUBNIKOW and DE HAAS. This allows an empirical separation of the thermal conductivity λ into the thermal conductivity of the electrons λ_e and the thermal conductivity of the lattice λ_q , if we suppose that only λ_e is influenced by the magnetic field, like the electrical conductivity, and that λ_q is not influenced by the magnetic field. To this end the thermal conductivity of a bismuth single-crystal has to be determined without a magnetic field and in different magnetic fields of increasing intensity.

For the determination of the thermal resistance of bismuth single-crystals a special apparatus was constructed, in which the temperature-difference between the ends of the crystal to be examined was measured by means of two vapour-pressure thermometers while a stationary heat-current was sent through the crystal. Another apparatus was also used, where this temperature-difference was determined by means of two resistance thermometers.

The bismuth single-crystals were made from very pure HILGER bismuth using SCHUBNIKOW's method which had only to be modified for making large single-crystals.

The thermal conductivity of bismuth single-crystals was determined at 81.5° K and at different temperatures between 20° and 16.5° K for the three principal directions in the crystal, namely the direction of the trigonal axis, the direction of a binary axis and the direction of a bisector of two binary axes. In the first mentioned direction the thermal resistance was observed to diminish with decreasing temperature down to 16.5° K; for the other two directions a minimum in the thermal resistance-temperature curve occurred at about 18.5° K. At all temperatures the thermal conductivity is greater for any direction perpendicular to the trigonal axis than for the direction of the trigonal axis.

For two crystals, one of which was especially purified by five times repeated crystallization, the influence of a magnetic field on

the thermal conductivity parallel to the trigonal axis was examined in the temperature region of 80° — 68° K and at some temperatures in the neighbourhood of 20° K. At the same time the influence of the field on the electrical conductivity was measured with the double purpose of comparing the behaviour of these crystals with that of the crystals examined by SCHUBNIKOW and DE HAAS, and of examining the relation between the thermal and electrical conductivities in the field. Also the effect of turning the magnetic field around the crystal's trigonal axis was measured. The purer of the two crystals proved to be nearly as pure as the purest crystals of SCHUBNIKOW and DE HAAS. The thermal conductivity was found to be greater for the purer of the two crystals over the whole temperature region.

The curves giving the increase in the thermal resistance as a function of the magnetic field reach a saturation value at a certain field-strength which decreases with temperature. The initial slope of the curves is steeper for lower temperatures; this agrees with the fact, observed by SCHUBNIKOW and DE HAAS, that the increase in electrical resistance with increasing magnetic field becomes more rapid at lower temperatures. The value of the thermal conductivity corresponding to the saturation value of the thermal resistance may be identified with λ_g , and thus λ_e is found as the difference of λ (without magnetic field) and this λ_g . This is confirmed by the fact that the influence on the thermal conductivity of turning the magnetic field is very small at high field-strength and on the other hand larger at low field-strength, when the saturation value is not yet reached.

In the temperature region of 80° — 68° K, λ_e is about 20 % of the total λ and nearly independent of temperature and purity; at 20° K it is only 6 % of the total λ for the purest crystal and less for not so pure crystals. $1/\lambda_g$ appears to be a linear function of temperature in the region of 80° — 68° K in accordance with the results found for electrical insulators, but at low temperatures deviations from this law occur.

For λ_e the law of WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ proves to be valid, and still holds in the magnetic field. This gives further justification for separating λ into λ_e and λ_g in the above mentioned way. However, the value found for the WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ

constant ($1,45 \cdot 10^{-8}$ watt Ω) is much smaller than the theoretical value ($2,44 \cdot 10^{-8}$ watt Ω). The constant seems to increase somewhat at the lowest temperatures for the purest crystal.

The above results are in good agreement with those of other investigators (REDDEMANN, GRÜNEISEN and GIELESSEN).

Various other attempts to separate λ into λ_e and λ_g have been undertaken: variation of the dimensions of the crystallites in a polycrystalline aggregate (EUCKEN and NEUMANN), consideration of the different dependence on temperature to be expected for λ_e and λ_g (EUCKEN and DITTRICH), deviations of the law of the "isothermal linear variation" when the percentage of impurity of the metals is larger (GRÜNEISEN and REDDEMANN). However, until now none of these attempts has led to a direct result.

STELLINGEN

I.

De berekeningen van GRÜNEISEN en REDDEMANN naar aanleiding van te Leiden verrichte metingen van het warmtegeleidingsvermogen van een bismuth-éénkristal bij lage temperatuur zijn onjuist.

E. GRÜNEISEN en H. REDDEMANN, *Ann. der Phys.*
(5) 20, 843, 1934.

II.

Voor een verdere zuivering van reeds zeer zuivere metalen is de methode der herhaalde rekrystallisatie zeer geschikt.

III.

De omgekeerde elastische slinger van HOLWECK-LEJAY leent zich zeer goed voor een nauwkeurige onderlinge aansluiting van de basis-stations van de verschillende bestaande netten van zwaartekrachtmetingen.

F. HOLWECK, *Comptes Rendus Ac. Sc.* 200, 44, 1935.

IV.

Met behulp van een vereenvoudigd type van den omgekeerden elastischen slinger kunnen zeer nauwkeurige relatieve bepalingen van geringe variaties van den elasticiteitsmodulus verricht worden.

V.

Een onderzoek naar het gedrag van $n \text{K}_2\text{SO}_4 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 24\text{H}_2\text{O}$ + $m \text{K}_2\text{SO}_4 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 24\text{H}_2\text{O}$ bij adiabatische ontmagnetisatie bij lage temperatuur, in afhankelijkheid van n/m , is van groot belang.

VI.

Het door DE HAAS en WIERSMA beschouwde verband tusschen magnetische veldsterkte en absolute temperatuur voor caesium-titaan-aluin is een bijzonder geval van de algemeene formule

$$T_0 - T(H) = A \int_H^{H_0} (\sigma_1 - \sigma_2) dH.$$

W. J. DE HAAS en E. C. WIERSMA, *Physica* 3, 491, 1936.

VII.

Het begrip „lethale dosis”, in den gebruikelijken zin, heeft in het geval van bestraling van ééncellige organismen geen beteekenis.

VIII.

De wijze van berekening van integralen van het type

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx$$

met behulp van complexe integratie, die in de meeste leerboeken wordt aangegeven, is onpractisch.

IX.

Het is te verwachten, dat door gebruikmaking van electronen-afbeelding bij fotografische opnamen het oplossend vermogen der astronomische kijkers beter benut zal kunnen worden.

X.

Voor meetinstrumenten, die bestemd zijn voor praktische toepassingen, verdient een constructie, waarbij geringe temperatuurcorrecties noodig zijn, steeds de voorkeur boven een constructie, die het meten bij een constante temperatuur noodzakelijk maakt.

XI.

Er zijn aanwijzingen, dat het rooster-warmtegeleidingsvermogen van een bismuth-éénkristal bij zeer lage temperatuur hetzelfde gedrag zal vertoonen als door DE HAAS en BIERMASZ gevonden voor een kwarts-éénkristal; het is van belang, dit nader te onderzoeken.

W. J. DE HAAS en TH. BIERMASZ, *Physica* 2, 673, 1935.

Zie hoofdstuk V § 2d van dit proefschrift.

XII.

Het is gewenscht, dat de lesbevoegdheden voor de leervakken wiskunde en natuurkunde bij het middelbaar onderwijs beperkt worden tot hen, die een studie in deze vakken hebben volbracht.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing as several lines of a paragraph.

Third block of faint, illegible text, continuing the document's content.

Fourth block of faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or a separate section.

Fifth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

